

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 8 月 14 日 (14.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/066689 A1(51) 国際特許分類: C08F 8/26, 8/42,  
G01N 24/00, 30/88, 30/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00450

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 21 日 (21.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-11265 2002 年 1 月 21 日 (21.01.2002) JP  
特願2002-21009 2002 年 1 月 30 日 (30.01.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).

化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 中川 佳樹 (NAKAGAWA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5 丁目 1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 萩森 茂 (HAGIMORI, Shigeru) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5 丁目 1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 古川 直樹 (FURUKAWA, Naoki) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5 丁目 1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 大野 重樹 (ONO, Shigeki) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5 丁目 1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 藤田 直 (FUJITA, Nao) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5 丁目 1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING VINYL POLYMER, VINYL POLYMER, AND CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ビニル系重合体の製造方法、ビニル系重合体及び硬化性組成物

(57) Abstract: A process for producing a vinyl polymer having a halogen content of 1,000 mg or lower per kg, which comprises subjecting a halogenated vinyl polymer obtained by the atom transfer radical polymerization of a vinyl monomer to dehalogenation by heating at a temperature of 140 to 250°C; a vinyl polymer obtained by the process; and a composition curable through hydrosilylation which contains the vinyl polymer.

(57) 要約:

ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体を 140℃以上 250℃以下の温度で加熱することで脱ハロゲン化を行う、1 kg 中のハロゲン原子の量が 1,000 mg 以下であるビニル系重合体を製造する方法; 当該製造方法により得られるビニル系重合体; 当該ビニル系重合体を含有するヒドロシリル化反応性硬化性組成物を提供する。

## 明細書

## ビニル系重合体の製造方法、ビニル系重合体及び硬化性組成物

## 技術分野

- 5 本発明はビニル系重合体の製造方法、ビニル系重合体及び硬化性組成物に関する。

## 背景技術

- 精密重合の一つであるリビング重合は分子量・分子量分布の制御等が可能であり、末端官能性ポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等の様々な機能性材料を製造するために利用される。リビング重合の一つである原子移動ラジカル重合はビニル系モノマーの選択性が広くかつ温和な条件で重合可能であることから特に利用価値が高い。例えば原子移動ラジカル重合の一例として、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒とする重合系が挙げられる（例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照）。
- 15 20 これらの重合法により製造されるビニル系重合体は重合体末端にハロゲンを有することを特徴とする。

- ハロゲン含有ビニル系重合体は様々な機能性材料の製造中間体等として利用されるが、重合体に残存するハロゲンが問題となる場合がある。例えば、（1）ハロゲンに由来する遊離酸による製品の品質、製造設備等へ悪影響、（2）炭素-ハロゲン結合の熱的な解離によるラジカル発生を起因とする分子量・分子量分布の増大、等が起こる。従って原子移動ラジカル重合を利用して製造されるビニル系重合体のハロゲンを何らかの方法でビニル系重合体中から除去することが必要である。
- 25

一方、反応性官能基を分子内に複数個有するビニル系重合体は適当な架橋剤を

用いて架橋させることにより硬化物を与える。特に末端に選択的に反応性官能基を有するビニル系重合体は架橋点間分子量が大きく、ゴム弾性に優れた硬化物を与えるため、各種材料に使用される。原子移動ラジカル重合により末端にハロゲン5 5 能基をビニル系重合体の末端に導入することができる（特開平11-080250号公報、特開平11-005815号公報、特開平09-272715号公報、特開2000-38404号公報、特開2000-44626号公報、特開2000-128924号公報等）。

反応性官能基を有する処理剤によりハロゲンを置換して官能基導入を行う方法10 （特開平11-080250号公報、特開平11-005815号公報、特開平09-272715号公報、特開2000-38404号公報等、特開2000-128924号公報）は、官能基導入とハロゲン処理を同時に実施することができるが、処理剤が限定されるとともに処理剤の除去工程が新たに必要である。

反応性官能基を併せ持つエチレン性不飽和基含有化合物をハロゲン末端に反応15 させる方法（特開2000-44626号公報）は簡便に官能基を導入することができるという利点はあるものの、重合体中にハロゲンが残存する。本発明者らはハロゲンの処理方法としてオキシアニオン化合物による処理法（特開2000-344831号公報）を開発した。該発明によれば、ビニル系重合体末端のハロゲンを容易に処理することができる。しかし、該発明を利用して製造されるシリル基を有するビニル系重合体は長期貯蔵安定性が悪く、長期貯蔵安定性を改善20 するためにはハロゲン処理後に大量の吸着剤で精製する必要があることが判明した。

原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体のハロゲン処理法として特定の処理剤による重合系中での付加・脱離反応を利用した方法（WO 99/54365号公報）が開示されているが、処理剤が限定されるため、官能基導入25 が容易でない。また、脱離により遊離酸が発生する。

## 発明の要約

そこで本発明はこれらの課題を解決し、経済的かつ効率的に、原子移動ラジカ

ル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体を脱ハロゲン化して、ハロゲン量を低減したビニル系重合体を製造する方法、及び、それによって製造されるビニル系重合体を提供するものである。

5 本発明は、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体を 140℃以上250℃以下の温度で加熱することで脱ハロゲン化を行うことを特徴とする、1kg中のハロゲン原子の量が1,000mg以下であるビニル系重合体を製造する方法に関する。

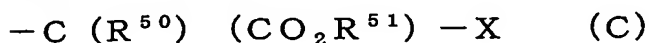
また本発明は、当該製造方法により得られるビニル系重合体にも関する。

10 また本発明は、当該ビニル系重合体を含有するヒドロシリル化反応性硬化性組成物にも関する。

また本発明は、上記製造方法により得られ、エチレン性不飽和基を有するビニル系重合体にヒドロシリル基含有化合物を反応させることにより得られる、分子内にシリル基を有するビニル系重合体にも関する。

15 また本発明は、当該分子内にシリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物にも関する。

さらに本発明は、原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体中の一般式(C)で表される基のハロゲンを、分析機器で検出可能な基を有するカルボン酸塩により置換した後、上記検出可能な基を分析機器で定量することを特徴とする、上記ビニル系重合体1分子当たりが存在する一般式(C)で表される基の  
20 個数の定量方法。



(式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。R<sup>50</sup>は水素原子又は炭素数1～10の有機基を示す。R<sup>51</sup>は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子を示す。)にも関する。

25 さらに本発明は、原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体中の一般式(C)で表される基のハロゲンを、分析機器で検出可能な基を有するカルボン酸塩により置換した後、上記検出可能な基を分析機器で定量することを特徴とする、上記ビニル系重合体単位重量当たりが存在する一般式(C)で表される基の量の定量方法にも関する。



以下に本発明を詳述する。

#### 発明の詳細な開示

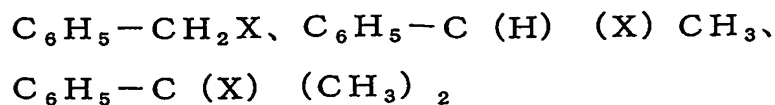
本発明は原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合  
5 合体（以下、ハロゲン含有ビニル系重合体ともいう）を脱ハロゲン化して、ハロ  
ゲン量を低減したビニル系重合体を製造する方法である。

まず始めに原子移動ラジカル重合について詳述する。

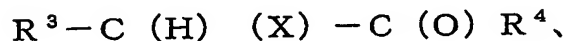
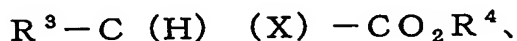
本発明における原子移動ラジカル重合とは、リビングラジカル重合の一つであ  
り、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属を中  
心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合する方法で  
10 ある。原子移動ラジカル重合法は分子量・分子量分布の制御が可能であり、重合  
末端にハロゲンを導入することも可能であることから、ハロゲン含有ビニル系重  
合体の製造方法に最も適している。原子移動ラジカル重合について具体的に説明  
する。

15 原子移動ラジカル重合は例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル  
・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー（J. Am. Chem. Soc.  
）1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1995年、28巻、7901頁、サイエンス（Science）1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97  
20 /18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、  
特開平8-41117号公報などが挙げられる。

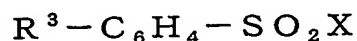
この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-  
25 ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するカル  
ボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化  
スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、



(各式中、 $C_6H_5$ はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(各式中、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 $R^3$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

10 等が挙げられる。

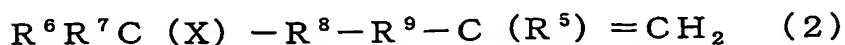
有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤としてビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより、一般式(A)で表される基を末端に有するビニル系重合体を得られる。



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基とともに重合を開始しない特定の反応性官能基を併せ持つ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に特定の反応性官能基を、他方の主鎖末端に一般式(A)で表される基を有するビニル系重合体を得られる。このような特定の反応性官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらの反応性官能基の反応性を利用して一段階又は数段階の反応を経ることによりビニル系重合体に他の適当な官能基を導入することができる。

25 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式(2)に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 $R^5$ は水素、またはメチル基、 $R^6$ 、 $R^7$ は水素、または、炭素数1～2

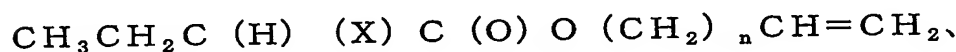
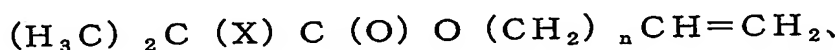
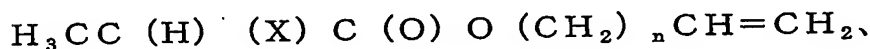
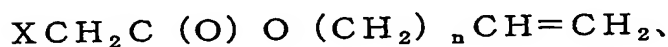
0の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、 $R^8$ は、 $-C(O)O-$  (エステル基)、 $-C(O)-$  (ケト基)、または $o-$ ,  $m-$ ,  $p-$ フェニレン基、 $R^9$ は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでも良い、 $X$ は

5 塩素、臭素、またはヨウ素)

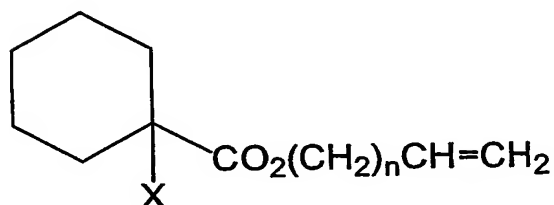
置換基 $R^6$ 、 $R^7$ の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 $R^6$ と $R^7$ は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

一般式(2)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例と

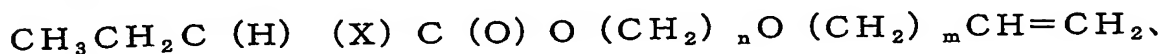
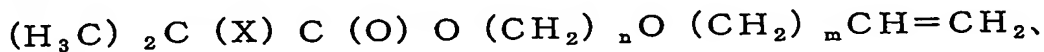
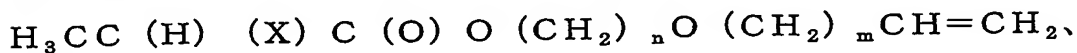
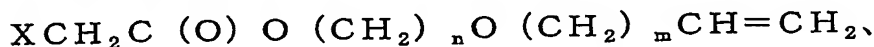
10 しては、



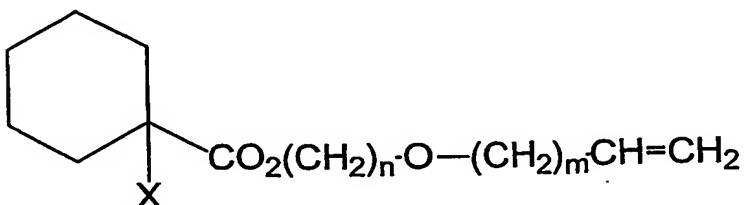
15



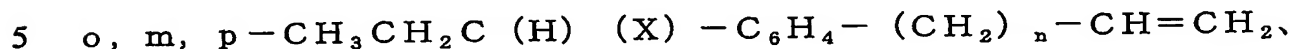
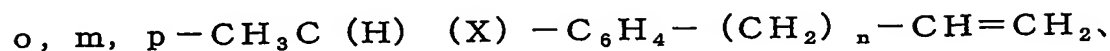
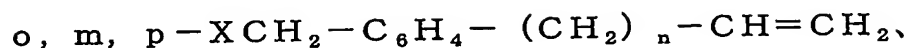
20 (上記の各式において、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素、 $n$ は0~20の整数)



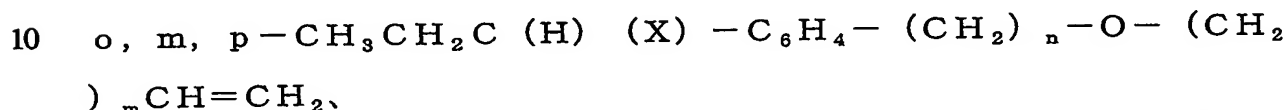
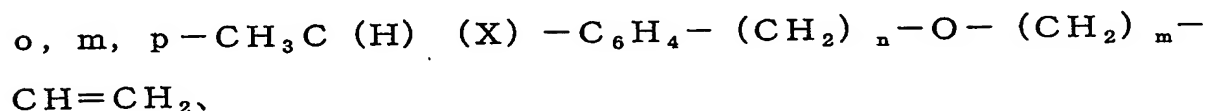
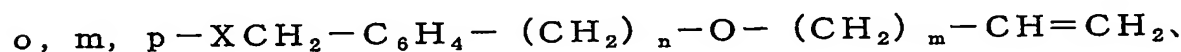
25



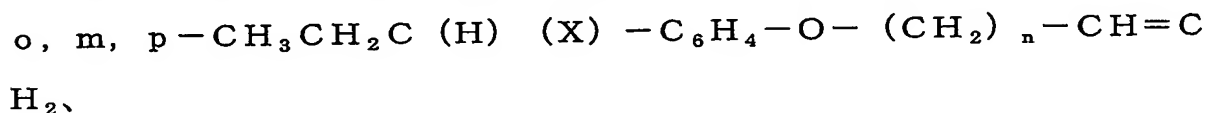
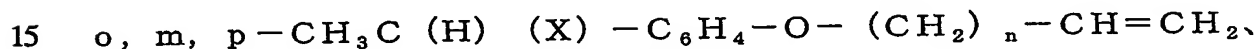
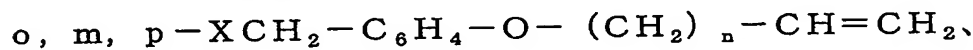
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



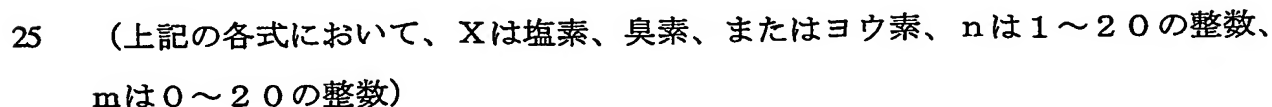
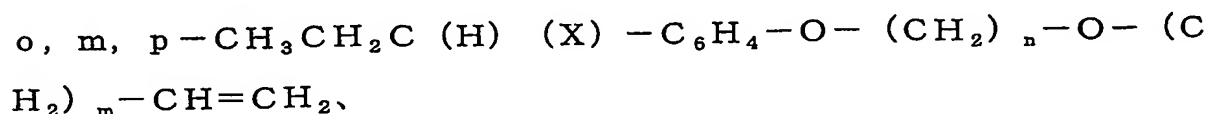
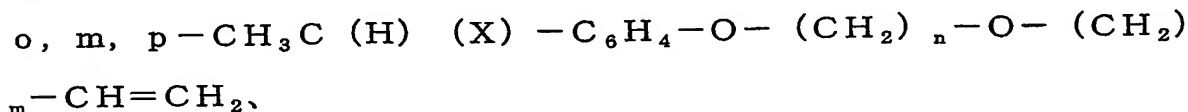
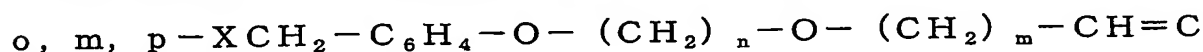
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



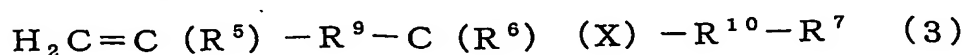
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



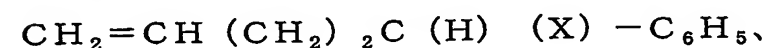
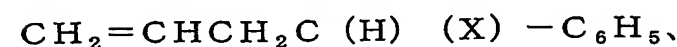
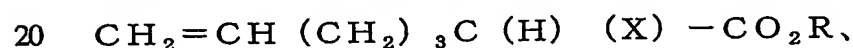
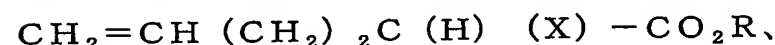
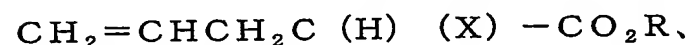
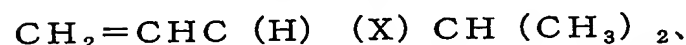
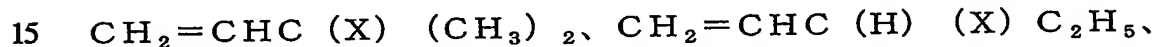
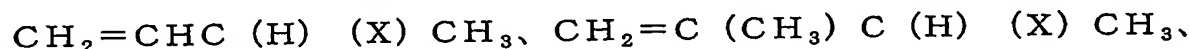
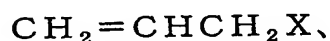
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $X$ は上記に同じ、 $R^{10}$ は、直接結合、 $-C(O)O-$  (エステル基)、 $-C(O)-$  (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

$R^8$ は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 $R^{10}$ として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 $R^9$ が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 $R^{10}$ としては $C(O)O$ 基、 $C(O)$ 基、フェニレン基が好ましい。

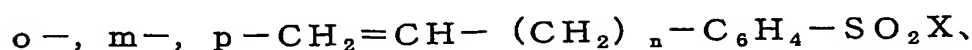
一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、



25 (上記の各式において、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素、 $R$ は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等を挙げることができる。

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

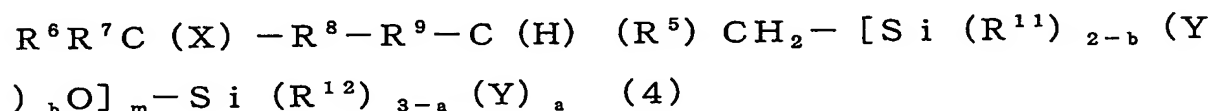


o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数) 等である。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例え

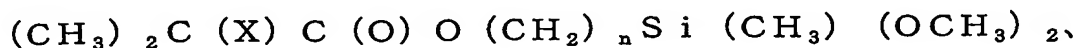
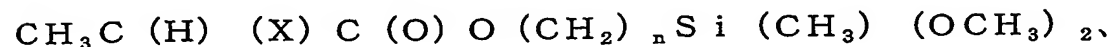
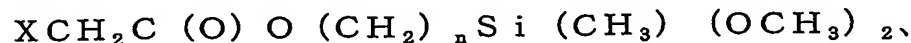
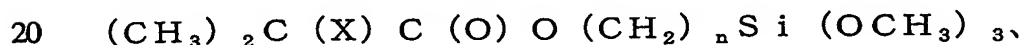
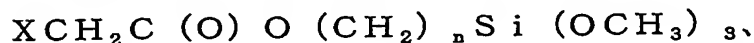
5 ば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。



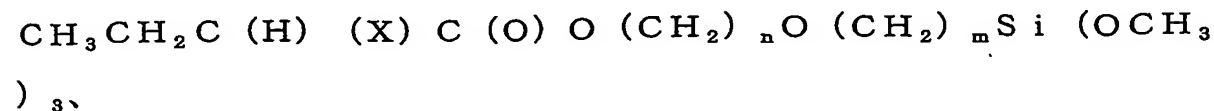
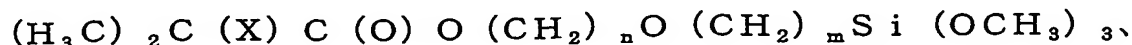
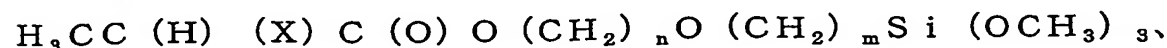
(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、Xは上記に同じ。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')<sub>3</sub>

10 SiO-(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であっててもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R<sup>11</sup>またはR<sup>12</sup>が2個以上存在するとき、それらは同一であっててもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であっててもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, 15 または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、a+mb≥1であることを満足するものとする)

一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数)



$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、  
 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、  
 5  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

10 o, m, p- $\text{XCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

o, m, p- $\text{XCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 15 o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

o, m, p- $\text{XCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 3、

20 o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

o, m, p- $\text{XCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

25 o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 3、

o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

o, m, p- $\text{XCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{CH}_3)_3$ 、

$o, m, p\text{-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)$

$_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

$o, m, p\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(C}$

5  $\text{H}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。

10  $(\text{R}^{12})_{3-a}(\text{Y})_a\text{Si}-[\text{OSi}(\text{R}^{11})_{2-b}(\text{Y})_b]_m\text{-CH}_2\text{-C(H)}$   
 $(\text{R}^5)-\text{R}^9\text{-C(R}^6\text{)(X)-R}^{10}\text{-R}^7$  (5)

(式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$ 、 $Y$ は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

15  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C(H)(X)C}_6\text{H}_5$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C(H)(X)C}_6\text{H}_5$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si(CH}_2)_2\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si(CH}_2)_2\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si(CH}_2)_3\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、

20  $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si(CH}_2)_3\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si(CH}_2)_4\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si(CH}_2)_4\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si(CH}_2)_9\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si(CH}_2)_9\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、

25  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si(CH}_2)_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_5$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si(CH}_2)_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_5$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si(CH}_2)_4\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_5$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si(CH}_2)_4\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20の



アルキル基、アリール基、アラルキル基)

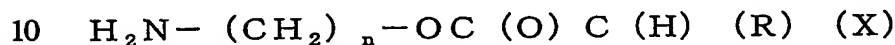
等が挙げられる。

上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

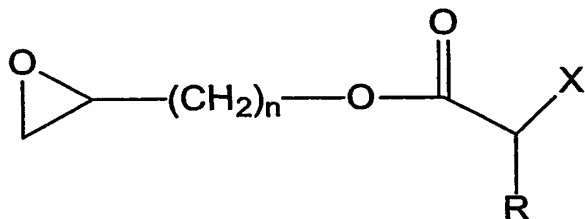
上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

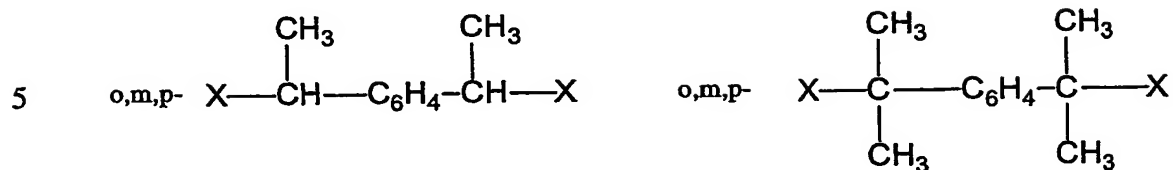
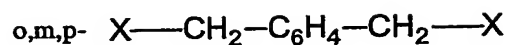
上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

15

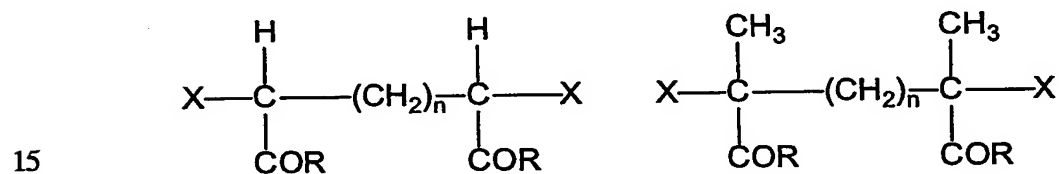
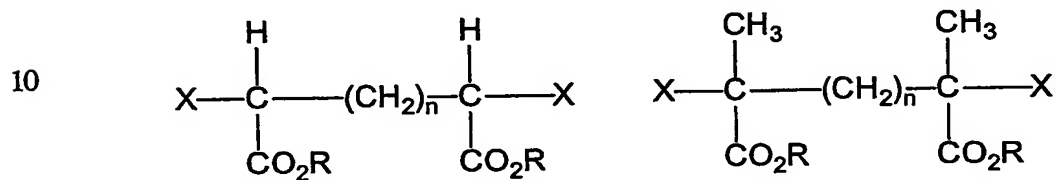


20 (上記の式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

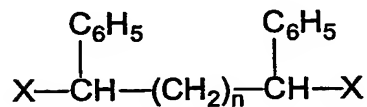
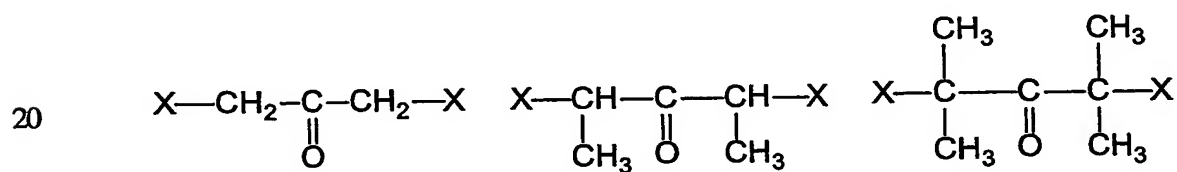
ハロゲンを1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、



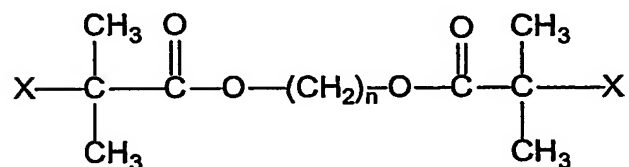
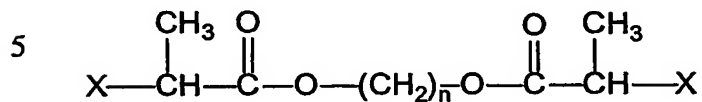
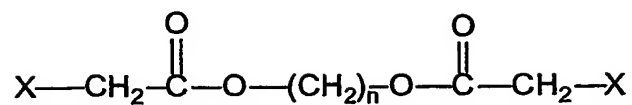
(式中、 $\text{C}_6\text{H}_4$ はフェニレン基、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 $R$ は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 $n$ は0～20の整数、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素)

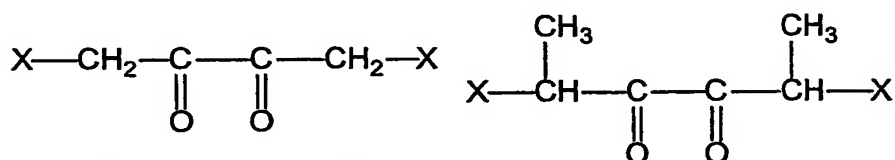


25 (式中、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素、 $n$ は0～20の整数)

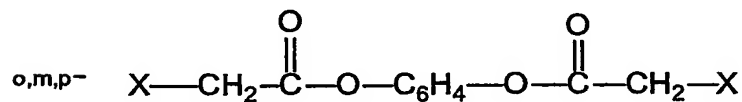
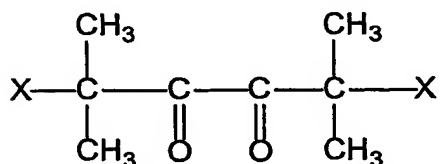


10

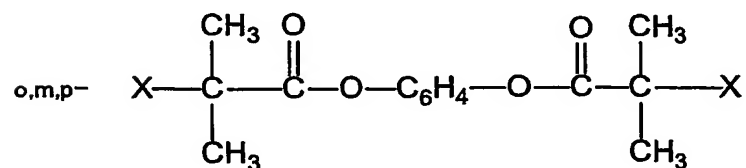
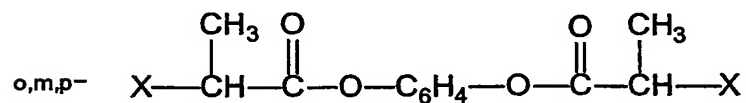
(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



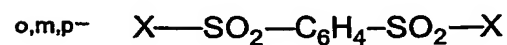
15



20



25



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ ) も、触媒として好適である。

原子移動ラジカル重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル

ル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、  
(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸  
5 トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、  
(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロピルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-  
10 2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオ  
15 ロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等  
20 のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息  
25 香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましく

は、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

原子移動ラジカル重合は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、例えば、ベンジエン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンジエン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンジエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルション系もしくは超臨界流体CO<sub>2</sub>を媒体とする系においても重合を行うことができる。

限定はされないが、重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃、より好ましくは50～120℃の範囲である。

本発明における「原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体」は、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合で「直接的に製造される」ハロゲン含有ビニル系重合体に限定されるものではない。原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体を介して「間接的に製造される」ハロゲン含有ビニル系重合体も本発明の脱ハロゲン化処理の対象である。

ここで「直接的」に製造するとは、ハロゲン含有ビニル系重合体を原子移動ラ

- ジカル重合の反応系を利用して製造することを言う。例えば、重合活性を示さないハロゲンを含む開始剤を利用することによりビニル系重合体の重合開始末端にハロゲンが導入されるケース（ケース1）、ハロゲン含有ビニル系モノマーを重合することにより重合体側鎖にハロゲンが導入されるケース（ケース2）、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより一般式（A）で表される基に示すハロゲン末端構造が製造されるケース（ケース3）等が例示される。
- 5 ケース3においては使用されるビニル系モノマーは特に限定されず、ビニル系重合体を構成するビニル系モノマーだけでなく、より好ましいハロゲン含有構造に変換することを目的として使用される特定のビニル系モノマーも含まれる。
- 10 一方、「間接的」に製造するとは、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体を介してハロゲン含有ビニル系重合体を製造することを言う。すなわち原子移動ラジカル重合で製造されるビニル系重合体に特定の化合物を原子移動ラジカル重合の反応系以外の化学反応系で反応させることにより製造されるビニル系重合体がハロゲンを含有するものであればよい。また、
- 15 原子移動ラジカル重合の後に複数の化学反応を経て製造されるハロゲン含有ビニル系重合体であってもよい。「特定の化合物」とは、各種目的に応じて使用される化合物であって特に限定されない。例えば、好ましいハロゲン含有構造に変換することを目的として使用される化合物、官能基導入の目的に使用される化合物等が例示される。原子移動ラジカル重合で例示されたビニル系モノマーも好適に
- 20 使用される。また、後述のエチレン性不飽和基含有化合物等も使用されてよい。ビニル系重合体中のハロゲンとしては特に限定されず、原子移動ラジカル重合により直接的に製造されるビニル系重合体中のハロゲン、該ハロゲンに由来するもの、若しくは特定の化合物との反応により新たにビニル系重合体に導入されたハロゲンであってもよい。
- 25 ハロゲン含有ビニル系重合体の分子量は特に限定されないが、数平均分子量として1,000以上100,000以下が好ましい。下限は5,000以上がより好ましい。上限は50,000以下がより好ましい。ハロゲン含有ビニル系重合体の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は特に限定されないが1.05以上1.50以下が好ましい。下限は1.10以上がより好ましい。上限は

1. 40以下がより好ましい。重合体の分子量及び分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出することができる（以下同様）。

また、分子内に官能基を有するハロゲン含有ビニル系重合体に対しても好適に脱ハロゲン化できる。官能基としては特に限定されないが、例えば、エチレン性不飽和基、水酸基、シリル基、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、エポキシ基等が例示される。なかでもエチレン性不飽和基、水酸基が好ましい。重合体1分子あたりの官能基の数については特に限定はないが、下限は0.5以上が好ましく、0.8以上がより好ましく、1.0以上が更に好ましく、1.2以上がより更に好ましく、1.5以上が特に好ましい。上限は5.0以下が好ましく、4.0以下がより好ましく、3.0以下が更に好ましく、2.5以下が特に好ましい。官能基の位置は特に限定されないが官能基を架橋性反応基として利用する場合には分子鎖末端に近い方が好ましく、分子鎖末端に存在することがより好ましい。

15 官能基の導入方法としては特に限定されず、様々な方法が利用される。例えば、  
（1）官能基を有するビニル系モノマーを原子移動ラジカル重合条件下で所定のビニル系モノマーと共重合させる方法、

（2）官能基を有するラジカル重合性の低いオレフィン化合物をビニル系重合体の末端ハロゲン基に原子移動ラジカル重合条件下で反応させる方法、

20 （3）官能基を有する特定の化合物によりビニル系重合体の末端ハロゲン基を置換する方法、

等が例示される。ビニル系重合体の分子量、分子量分布、官能基数等の制御が可能で目的に応じたビニル系重合体の分子設計が可能であるという点で特に（2）の方法が好ましい。

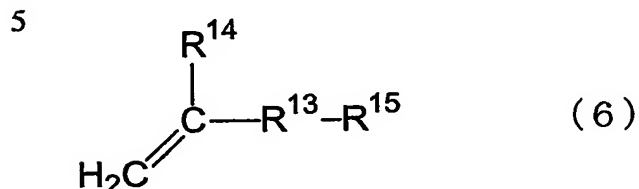
25 次に官能基導入方法（2）について詳述する。

原子移動ラジカル重合の最中又は終点において、官能基を有する重合性の低いオレフィン化合物を添加すると、末端にほぼ1つつつ付加し、その結果として、このオレフィン化合物の有する官能基が重合体の末端に導入される。重合の終点とは、単量体の好ましくは80%以上が反応した時点、さらに好ましくは90%

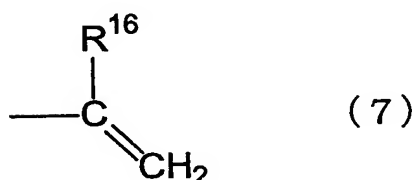


以上、特に好ましくは95%以上、特別に好ましくは99%以上が反応した時点である。

官能基を有する重合性の低いオレフィン化合物としては一般式6に示される化合物から選ばれる。

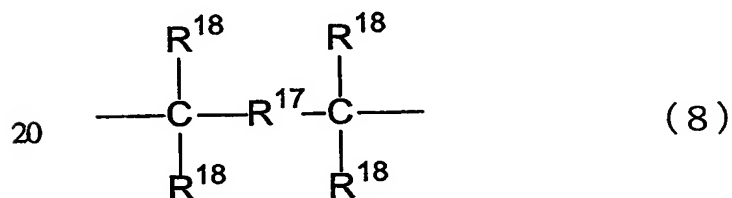


{上の式中、 $\text{R}^{15}$ は、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、シリル基、又は、一般式7：



15 ( $\text{R}^{16}$ は水素原子あるいはメチル基を表す)

で表される基であり、 $\text{R}^{13}$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基あるいは一般式8：



(上の式中、 $\text{R}^{17}$ は酸素原子、窒素原子あるいは炭素数1~20の有機基であり、 $\text{R}^{18}$ は水素原子あるいはメチル基であり同じでも異なってもよい)の構造を持つ基であり、且つ、 $\text{R}^{14}$ は水素原子あるいはメチル基である}

一般式6において、 $\text{R}^{13}$ の具体例としては、

— $(\text{CH}_2)_n$ — ( $n$ は1~20の整数)、  
— $\text{CH}(\text{CH}_3)$ —、— $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ —、— $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ —、— $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ —、— $\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ —、— $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ —、

- $-(CH_2)_n-O-CH_2-$  ( $n$ は1~19の整数)、  
 $-CH(CH_3)-O-CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-O-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-O-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-O-CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-O-CH_2-$ 、  
5  $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-$  ( $m, n$ は1~19の整数、ただし  $2 \leq m+n \leq 20$ )、  
 $-(CH_2)_n-C(O)O-(CH_2)_m-$  ( $m, n$ は1~19の整数、ただし  $2 \leq m+n \leq 20$ )、  
 $-(CH_2)_n-OC(O)-(CH_2)_m-C(O)O-(CH_2)_1-$  ( $1$ は0  
10 ~18の整数、 $m, n$ は1~17の整数、ただし  $2 \leq 1+m+n \leq 18$ )、  
 $-(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-$ 、  
 $-(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-(CH_2)_m-$  ( $m$ は0~13の整数、  
 $n$ は1~14の整数、ただし  $1 \leq m+n \leq 14$ )、  
 $-(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-O-(CH_2)_m-$  ( $m$ は0~13の  
15 整数、 $n$ は1~14の整数、ただし  $1 \leq m+n \leq 14$ )、  
 $-(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-O-CH(CH_3)-$  ( $n$ は1~12  
の整数)、  
 $-(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-O-CH(CH_3)_2-$  ( $n$ は1~1  
1の整数)、  
20  $-(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-C(O)O-(CH_2)_m-$  ( $m, n$   
は1~12の整数、ただし  $2 \leq m+n \leq 13$ )、  
 $-(CH_2)_n-OC(O)-o-, m-, p-C_6H_4-C(O)O-(CH_2)_m-$  ( $m, n$ は1~11の整数、ただし  $2 \leq m+n \leq 12$ )、  
 $-(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-OC(O)-(CH_2)_m-$  ( $m, n$   
25 は1~12の整数、ただし  $2 \leq m+n \leq 13$ )、  
 $-(CH_2)_n-C(O)O-o-, m-, p-C_6H_4-(CH_2)_m-$  ( $m, n$   
は1~11の整数、ただし  $2 \leq m+n \leq 12$ )、  
等が挙げられる。

一般式6において、 $R^{14}$ については水素原子あるいはメチル基であるが、水



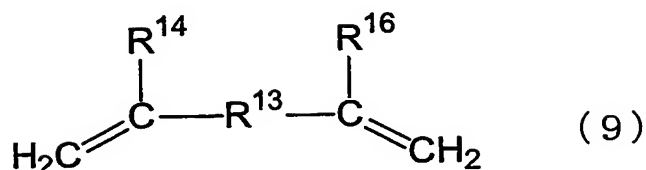
$R^{19}$ としては、具体的には以下のような基が例示される。

- $(CH_2)_n - CH_3$ 、
- $CH(CH_3) - (CH_2)_n - CH_3$ 、
- $CH(CH_2CH_3) - (CH_2)_n - CH_3$ 、
- 5 —  $CH(CH_2CH_3)_2$ 、
- $C(CH_3)_2 - (CH_2)_n - CH_3$ 、
- $C(CH_3)(CH_2CH_3) - (CH_2)_n - CH_3$ 、
- $C_6H_5$ 、
- $C_6H_5(CH_3)$ 、
- 10 —  $C_6H_5(CH_3)_2$ 、
- $(CH_2)_n - C_6H_5$ 、
- $(CH_2)_n - C_6H_5(CH_3)$ 、
- $(CH_2)_n - C_6H_5(CH_3)_2$

( $n$ は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

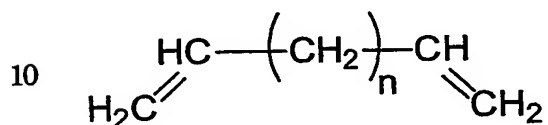
- 15 また、 $Y$ で示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知のものを  
用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル  
オキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ  
基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで  
取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や  
20 水酸基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $a + mb$ 、  
すなわち、加水分解性基の総和は、1～5の範囲が好ましい。加水分解性基や水  
酸基がこのシリル基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異  
なっているもよい。このシリル基を構成するケイ素原子は、1個でもよく、2個  
以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には  
25 20個程度までであってもよい。

その内、アルケニル基を導入するために用いられる、重合性の低いアルケニル  
基を2つ持つ化合物としては一般式9に示される化合物から選ばれる。



- 5 (上の式中、 $\text{R}^{13}$ は上述と同じ基であり、 $\text{R}^{14}$ 及び $\text{R}^{16}$ は水素原子あるいはメチル基であり同じでも異なってもよい)

一般式9の化合物に特に制約はないが、なかでも、 $\text{R}^{13}$ が炭素数1～20の2価の炭化水素基である場合、好ましいものとして、以下のものが例示される。



$n$ は1～20の整数であるが、原料入手の容易さから、 $n$ は2、4、6のものが好ましい。すなわち、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンが好ましい。

- 15 この他に、官能基を有する重合性の低いオレフィン化合物としては、アルケニルアルコール又はアルケニルアミンが好ましい。

重合性の低いオレフィン化合物が有するシリル基としては特に限定されないが、上記式において $m=0$ のものが好ましい。

- 20 アミノ基、水酸基あるいはカルボン酸基を持つ重合性の低いオレフィン化合物を重合末端に反応させる場合には、そのまま反応させても構わないが、それらの基が、重合末端あるいは触媒に影響を与える場合があるので、その場合には保護基をつけた化合物を用いても構わない。保護基としては、アセチル基、シリル基、アルコキシ基などが挙げられる。

- 25 これらの官能基を導入するために用いられる重合性の低いオレフィン化合物を添加する量は、特に限定されない。これらの化合物はアルケニル基の反応性があり高くはないため、反応速度を高めるためには添加量を増やすことが好ましく、一方、コストを低減するためには添加量は成長末端に対して等量に近い方が好ましく、状況により適正化する必要がある。

また、末端にアルケニル基を導入する場合、重合性の低いアルケニル基を2つ

以上持つ化合物を添加する量は、重合成長末端に対して過剰量であることが好ましい。等量あるいは末端より少量の場合、2つのアルケニル基の両方ともが反応し、重合末端をカップリングしてしまう可能性がある。2つのアルケニル基の反応性が等しい化合物の場合、カップリングの起こる確率は、過剰に添加する量に応じて統計的に決まってくる。よって、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは3倍以上、特に好ましくは5倍以上である。

[脱ハロゲン化方法について]

原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体は以下の方法により脱ハロゲン化される。

ハロゲン含有ビニル系重合体は加熱により脱ハロゲン化が可能である。処理時間の短縮のためにはより高温の方が好ましいが、高温にしすぎるとビニル系重合体の分解又は熱的劣化が起こるため、ビニル系重合体の分解又は熱的劣化が顕著に起こらない温度領域でビニル系重合体を加熱処理することが好ましい。具体的には140℃以上250℃以下で加熱処理を行う。150℃以上250℃以下が好ましく、170℃以上250℃以下がより好ましく、190℃以上250℃以下が更に好ましい。

処理時間は特に限定されず、数分から数十時間の範囲で加熱処理が可能であるが、高温状態で長時間加熱処理するとビニル系重合体の分割又は熱的劣化が起こるため、必要以上の加熱処理は避けることが好ましい。(メタ)アクリル系重合体は耐熱性が高く、分解開始温度が高いので高温での処理が可能である。

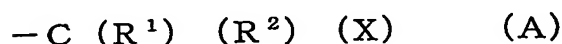
上記加熱工程での溶剤の有無は特に限定されないが、無溶媒での加熱処理が好ましい。

本発明において、脱ハロゲン化は、重合体の分解等を抑制するために、ハロゲン含有ビニル系重合体において分子内環化反応を進行させることで行うのが好ましい。特に、分子内環化反応により、ビニル系重合体においてラクトン環を形成させることが好ましい。

また、脱ハロゲン化は、遊離酸の発生を抑制するために、ハロゲン含有ビニル系重合体から有機ハロゲン化物を脱離させることで行うのが好ましい。

本発明の特に好ましい態様においては、脱ハロゲン化は、ハロゲン含有ビニル系重合体において分子内環化反応によるラクトン環を形成させて、それに伴い、有機ハロゲン化物を脱離させることによって行う。

ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合で製造される末端に一般式 (A) で表される基を有するビニル系重合体は上述の加熱処理で脱ハロゲン化される。

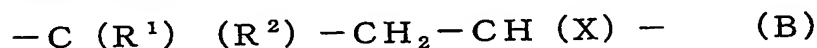


(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

ここで $R^1$ 及び $R^2$ はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基であるが、(メタ)アクリル酸系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基であることが好ましい。

高温加熱処理による酸の遊離、分子量ジャンプ等のポリマー劣化、ビニル系重合体の官能基への影響が問題となる場合には、あらかじめ、特定のハロゲン含有構造に変換しておくことが好ましい。例えば、一般式 (A) で表される基を下記

の一般式 (B) で表される基に変換したハロゲン含有ビニル系重合体を用いると、重合体同士のカップリングを抑制しつつ、速やかに脱ハロゲン化を進行させることができる。



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

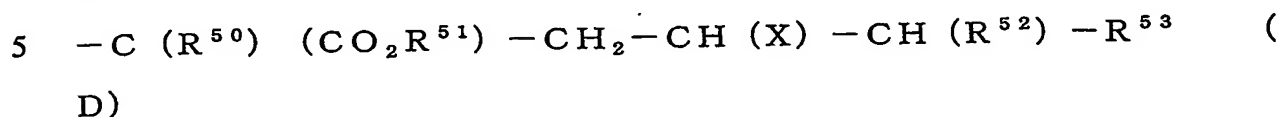
ここで $R^1$ 及び $R^2$ はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基であるが、(メタ)アクリル酸系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基であることが好ましい。

また、ハロゲン含有構造が $\gamma$ -ハロカルボン酸構造、 $\gamma$ -ハロカルボン酸塩構造もしくは $\gamma$ -ハロエステル構造(以下、 $\gamma$ -ハロカルボン酸構造等という)である場合には加熱処理により容易に脱ハロゲン化が可能であるため、脱ハロゲン化工程においてより好ましいハロゲン含有構造である。

$\gamma$ -ハロカルボン酸構造等を有するビニル系重合体は、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造される末端にハロゲンを有するビニル系重合体と、

分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより製造することができる。

$\gamma$ -ハロカルボン酸構造等としては特に限定されないが、下記一般式(D)で表される基がより好ましい。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 $R^{50}$ は水素原子または炭素数1～10の有機基、 $R^{51}$ は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子、 $R^{52}$ は水素原子、水酸基又は有機基、 $R^{53}$ は水素原子、水酸基又は有機基)

- 10  $R^{50}$ は水素原子または炭素数1～10の有機基であって、好ましくは水素原子または炭素数1～5の炭化水素基、さらに好ましくは水素原子またはメチル基、最も好ましくは水素原子である。

- $R^{51}$ は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子である。炭素数1～20の有機基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基等が例示されるが、1個以上のエーテル結合を有するものであってもよく、炭素数2～20のアルコキシアルキル基等が例示される。 $R^{51}$ は、水素原子、アルカリ金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基が好ましく、水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基がより好ましく、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基が特に好ましい。
- 15
- 20

- $R^{52}$ 、 $R^{53}$ は水素原子、水酸基、1価若しくは2価の有機基であって $R^{52}$ 及び $R^{53}$ は同一又は異なる基であってよい。 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ が有機基である場合には1個以上のエーテル結合又は1個以上のエステル結合を含んでもよい。また、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。またビニル系重合体等の重合体に結合する2価の有機基であってもよい。またエチレン性不飽和基、水酸基、アミノ基、シリル基等の官能基に結合する2価の有機基であってもよい。 $R^{52}$ は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。 $R^{53}$ が1価の有機基である場
- 25

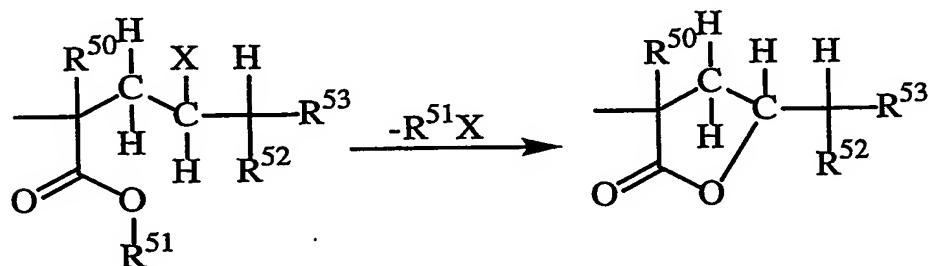


合には炭素数 1～20 の有機基であることが好ましく、炭素数 1～20 の炭化水素基が特に好ましい。R<sup>53</sup> が官能基又は重合体に結合する 2 価の有機基である場合には炭素数 1～20 の有機基であることが好ましく、炭素数 1～20 の炭化水素基が特に好ましい。官能基としてはエチレン性不飽和基又は水酸基が好まし

5 い。

一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体は、加熱工程によってハロゲン X が脱離し、ラクトン環形成を経て脱ハロゲン化する。一般式 (D) における R<sup>51</sup> が炭素数 1～20 の有機基である場合、ハロゲン X が有機ハロゲン化物として脱離するため、遊離酸の発生を抑制することができる。

10



15 一般式 (A) で表される基、一般式 (B) で表される基、一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体の製造方法は特に限定されないが、原子移動ラジカル重合を利用して直接的若しくは間接的に製造することができる。以下に具体的な製造例を示す。

一般式 (A) で表される基を有するビニル系重合体は、例えばビニル系モノマ  
20 ーを上述の原子移動ラジカル重合法により重合することで製造される。特にビニル系モノマーが (メタ) アクリル酸系モノマーである場合には末端に一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体が製造される。この場合には一般式 (C) で表される基の置換基である R<sup>50</sup>、CO<sub>2</sub>R<sup>51</sup> は (メタ) アクリル酸系モノマーのエチレン性不飽和基に結合する基に由来する基となる。

25  $-C(R^{50})-(CO_2R^{51})-X$  (C)

(式中、X は塩素、臭素、またはヨウ素、R<sup>50</sup> は水素原子または炭素数 1～10 の有機基、R<sup>51</sup> は水素原子、炭素数 1～20 の有機基又はアルカリ金属原子)

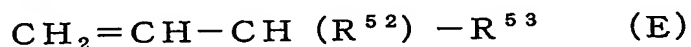
一般式 (B) で表される基を有するビニル系重合体は一般式 (A) で表される

基を有するビニル系重合体を製造し、末端ハロゲンにエチレン性不飽和基含有化合物を反応させることにより製造される。

- 一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体はビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合で製造される一般式 (A) で表される基を有するビニル系重合体の末端ハロゲンにペンテン酸又はその誘導体等のエチレン性不飽和基含有化合物を反応させる方法により製造される。

また、一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体は以下の方法によっても製造される。

- ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して一般式 (C) で表される基を末端に有するビニル系重合体を製造し、ビニル系重合体の末端ハロゲンに、下記一般式 (E) で表される、分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより一般式 (D) で表される基に変換することができる。



- (式中、 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{R}^{53}$ は上記に同じ)

一般式 (C) で表される基を末端に有するビニル系重合体の製造方法は特に限定されないが、(メタ) アクリル酸系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用した製造方法が簡便であるため好ましい。

- 一般式 (E) で表されるエチレン性不飽和基含有化合物としては特に限定されないが、ラジカル重合活性の低い化合物が好ましい。このような化合物としては炭化水素系化合物が好ましく、例えば  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  ( $n$ は0～20の整数) 等のエチレン性不飽和基含有脂肪族炭化水素系化合物、 $\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$  ( $n$ は1～20の整数) 等のエチレン性不飽和基含有芳香族炭化水素系化合物が例示される。

- 分子内に複数個のエチレン性不飽和基を有する化合物も好適に使用される。分子内に複数個のエチレン性不飽和基を有する化合物を使用する場合はエチレン性不飽和基と分子鎖末端のモル比を調節することにより、重合体同士のカップリングもしくは重合体へのエチレン性不飽和基の導入が可能となる。このような化合物としては例えば1, 7-オクタジエン等の非共役ジエン (具体的には上記一般

式 9 で表される化合物（ただし式 9 中、 $R^{14}$  及び  $R^{16}$  のいずれか一方若しくは両方が水素原子である））が挙げられる。

分子内に水酸基、アミノ基等の官能基を有するエチレン性不飽和基含有化合物も好適に使用される。この場合には重合体への水酸基、アミノ基等の官能基の導

5 入が可能となる。

一般式 (C) で表される基を末端に有するビニル系重合体の末端ハロゲンと一般式 (E) で表されるエチレン性不飽和基含有化合物との反応方法は特に限定されないが、「原子移動ラジカル重合の反応系」を利用した方法が好ましい。「原子移動ラジカル重合の反応系」とは、原子移動ラジカル重合で使用する反応系  
10 という意味である。すなわち一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体を原子移動ラジカル重合における開始剤である有機ハロゲン化物に相当するものとして使用し、原子移動ラジカル重合で好適に使用される遷移金属錯体、配位子、活性化剤、溶媒等を使用し、原子移動ラジカル重合での好適な条件でビニル系重合体のハロゲンにエチレン性不飽和基含有化合物を反応させることをいう。従っ  
15 てビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合途中若しくは重合終了時に重合系中にエチレン性不飽和基含有化合物を添加し、ビニル系モノマーの重合工程及びビニル系重合体とエチレン性不飽和基含有化合物との反応工程をワンポットで完結させる方法に限定されず、ビニル系モノマーの重合工程とは別の工程において、原子移動ラジカル重合の反応条件下でビニル系重合体にエチレン性不飽和基含有  
20 化合物を反応させる方法であってもよい。また、ビニル系モノマーの重合条件及びビニル系重合体にエチレン性不飽和化合物 (1) を反応させる条件が同一であってもよいし、異なってもよい。

一般式 (C) で表される基は脱ハロゲン化処理によりビニル系重合体の分子量ジャンプを引き起こす要因となるので、分子量ジャンプが問題となる場合にはで  
25 きる限り完全に一般式 (D) で表される基に変換することが好ましい。しかしながら一般式 (C) で表される基が完全に変換されずに、一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体と一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体の混合物となる場合には、当該混合物中一般式 (C) で表される基と一般式 (D) で表される基の比〔一般式 (C) で表される基のモル数〕／〔一般式 (D) で

表される基のモル数] が 0.01 以上 0.2 以下とするのが好ましい。0.01 以上 0.1 以下がより好ましく、0.01 以上 0.05 以下が更に好ましい。また、一般式 (C) で表される基が当該混合物 1 kg に対して 0.1 mmol 以上 10 mmol 以下であることが好ましく、0.1 mmol 以上 5.0 mmol 以下であることがより好ましく、0.1 mmol 以上 3.0 mmol 以下であることが特に好ましい。

10 ビニル系重合体 1 分子あたりに存在する一般式 (C) で表される基の個数を定量するには、ビニル系重合体中の一般式 (C) で表される基のハロゲンを、分析機器で検出可能な基を有するカルボン酸塩により置換した後、上記検出可能な基を分析機器で定量すればよい。

ビニル系重合体単位重量あたりに存在する一般式 (C) で表される基の量 (モル数) を定量するには、ビニル系重合体中の一般式 (C) で表される基のハロゲンを、分析機器で検出可能な基を有するカルボン酸塩により置換した後、上記検出可能な基を分析機器で定量すればよい。

15 分析機器としては特に限定されず、例えば、核磁気共鳴分光装置、紫外可視分光光度計、赤外分光光度計、原子吸光分光光度計、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置等等が挙げられる。

分析機器で検出可能な基を有するカルボン酸塩としては特に限定されず、例えば、(メタ) アクリル酸塩等の炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸塩、安息香酸塩等のベンゼン環を有するカルボン酸塩等が挙げられる。

定量にあたっては、2 種以上の分析機器を併用することが好ましい。特に、核磁気共鳴分光法 (NMR 法) とゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC 法) を併用することが好ましい。

25 脱ハロゲン化工程は原子移動ラジカル重合の反応混合物の状態で行ってもよいし、精製処理工程、官能基変換処理工程等の工程を経た後、若しくは、当該処理工程中に行ってもよい。

脱ハロゲン化の際に重合体から遊離するハロゲン化合物が製品の品質、製造設備等に悪影響を与える場合には、減圧下でハロゲン化合物を除去しながら脱ハロゲン化工程を行うのが好ましい。好ましくは減圧度が 100 torr 以下、より

好ましくは20 torr以下、更に好ましくは10 torr以下である。減圧加熱しながら処理を行う場合には表面更新の影響を受けやすいので、攪拌等による良好な表面更新状態で処理を行うことが好ましい。

従来の脱ハロゲン化においては塩基性化合物が添加されてきた。本発明において  
5 ても脱ハロゲン化工程で塩基性化合物が添加されてよいが、塩基性化合物の一つであるオキシアニオン化合物は求核置換剤として作用するとともに処理剤であるオキシアニオン化合物のビニル系重合体からの除去が困難であるため、本発明においては好ましくない添加剤である。特にカルボン酸塩を添加剤として使用するとカルボン酸もしくはカルボン酸塩としてビニル系重合体中に残存するため、臭  
10 気、貯蔵安定性の低下等の問題が発生する。一方、無機塩基は比較的除去が容易であることから本発明においても好適に使用される。無機塩基としては特に限定されないがアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の水酸化物が好ましい。

本発明において、脱ハロゲン化工程を、合成ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、酸化マグネシウムのような無機系吸着剤の存在下で行うことにより、重  
15 合体中の残存重合触媒の低減、副生する酸性物質の除去等が可能になる。無機系吸着剤は、不溶化した遷移金属錯体の凝集核として作用するだけでなく、物理的、化学的な吸着作用が期待できる。

無機系吸着剤の代表的なものとして、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素等を主成分とする単独もしくはこれらを組み合わせたものがある。例えば二酸化珪  
20 素；酸化マグネシウム；シリカゲル；シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート；活性アルミナ；酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤；珪酸アルミニウムナトリウム等の含水アルミノ珪酸塩鉱物群で総称されるゼオライト系吸着剤；ドーナイト類化合物；ハイドロタルサイト類化合物が例示される。これらの中でも特にアルミニウムシリケート、ハイドロタルサイト類化合物が好ましい。

25 アルミニウムシリケートとはケイ酸のケイ素の一部がアルミニウムに置換されたもので、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、珪藻土等が知られている。この中でも、合成のアルミニウムシリケートは比表面積も大きく吸着能力が高い。合成アルミニウムシリケートとしてはキョーワード700シリーズ（協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

ハイドロタルサイト類化合物は2価の金属 ( $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ 等) と3価の金属 ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $In^{3+}$ 等) の含水水酸化物又は前記水酸化物の水酸基の一部をハロゲンイオン,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $CH_3CO_2^-$ , シュウ酸イオン、サリチル酸イオン等の陰イオンに交換したものである。これらのうち2価の金属が $Mg^{2+}$ 、3価の金属が $Al^{3+}$ であって水酸基の一部を $CO_3^{2-}$ に交換したハイドロタルサイトものが好ましく、例えば合成品としてはキョーワード500シリーズ、キョーワード1000シリーズ (いずれも協和化学(株)製) が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。また、上記

5   

10   ハイドロタルサイト類を焼成して得られる吸着剤も好適に使用される。そのなかでも2価の金属が $Mg^{2+}$ 、3価の金属が $Al^{3+}$ であるハイドロタルサイト類を焼成して得られる $MgO-Al_2O_3$ 系固溶体が好ましく、例えばキョーワード2000 (協和化学(株)製) が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。本発明においてはハイドロタルサイト類の焼成品についてもハイドロタルサイト

15   類として分類する。以上に例示した吸着剤は単体で用いても、また複数を混合して用いてもよい。

また、吸着剤の使用量は、通常、重合体100重量部に対して0.1~10重量部であるが、経済性と操作面から0.1~5重量部であることが好ましい。

脱ハロゲン化工程での高温加熱処理によるポリマー劣化が問題となる場合には、

20   ラジカル捕捉剤の存在下で脱ハロゲン化工程を行ってもよい。ラジカル捕捉剤として酸素ラジカル捕捉剤又は炭素ラジカル捕捉剤が挙げられる。

酸素ラジカル捕捉剤としては従来公知な酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤等が使用されてよい。

酸化防止剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」(235~242) 等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

25   

例えば、MARK PEP-36、MARK AO-23等のチオエーテル系 (以上いずれもアデカアーガス化学製)、Irgafos 38、Irgafos

168、Irgafos P-EPQ（以上いずれも日本チバガイギー製）等のようなリン系酸化防止剤等が挙げられる。なかでも、以下に示したようなヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。

- 5 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ（又はジ又はトリ）（ $\alpha$ -メチルベンジル）フェノール、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、
- 10 2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2, 4-ビス-（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン）-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2, 2'-チオ-ジエチレンビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド）、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル）カルシウム、トリス-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、2, 4-2, 4-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕o-クレゾール、N, N'-ビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト、2-（5-メチル
- 25

- ー2ーヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2ー[2ーヒドロキシー3, 5ービス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ージメチルベンジル) フェニル]ー2Hーベンゾトリアゾール、2ー(3, 5ージー $t$ ーブチルー2ーヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2ー(3ー $t$ ーブチルー5ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5ークロロベンゾトリアゾール、2ー(3, 5ージー $t$ ーブチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5ークロロベンゾトリアゾール、2ー(3, 5ージー $t$ ーアミルー2ーヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2ー(2'ーヒドロキシー5'ー $t$ ーオクチルフェニル)ーベンゾトリアゾール、メチルー3ー[3ー $t$ ーブチルー5ー(2Hーベンゾトリアゾールー2ーイル)ー4ーヒドロキシフェニル] プロピオネートーポリエチレングリコール (分子量約300) との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2ー(3, 5ージー $t$ ーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ー2ー $n$ ーブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペリジル)、2, 4ージー $t$ ーブチルフェニルー3, 5ージー $t$ ーブチルー4ーヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。
- 15 商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックMー17、ノクラックSP、ノクラックSPーN、ノクラックNSー5、ノクラックNSー6、ノクラックNSー30、ノクラック300、ノクラックNSー7、ノクラックDAH (以上いずれも大内新興化学工業製)、MARK AOー30、MARK AOー40、MARK AOー50、MARK AOー60、MARK AOー616、MARK AOー635、MARK AOー658、MARK AOー80、MARK AOー15、MARK AOー18、MARK 328、MARK AOー37 (以上いずれもアデカアーガス化学製)、IRGANOXー245、IRGANOXー259、IRGANOXー565、IRGANOXー1010、IRGANOXー1024、IRGANOXー1035、IRGANOXー1076、IRGANOXー1081、IRGANOXー1098、IRGANOXー1222、IRGANOXー1330、IRGANOXー1425WL (以上いずれも日本チバガイギー製)、Sumilizer GAー80 (以上いずれも住友化学製) 等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

酸化防止剤は光安定剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に



発揮し、特に耐熱性が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC 3 5 3、チヌビンB 7 5（以上いずれも日本チバガイギー製）などを使用しても良い。

- 従来公知な上述のラジカル捕捉剤は一般的に酸素存在下で効果を発揮するものであるから、酸素存在下での脱ハロゲン化処理に使用するのが好ましい。

減圧下、窒素下等、低酸素濃度で脱ハロゲン化処理を行う場合には炭素ラジカル捕捉剤の使用が好ましい。

- 炭素ラジカル捕捉剤としてはアクリレート基とフェノール基を併せ持つモノアクリレートフェノール系酸化防止剤、ニトロキシド化合物等が挙げられる。モノアクリレートフェノール系酸化防止剤としては例えば、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（商品名スミライザーGM）、2, 4-ジ-*t*-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート（商品名スミライザーGS）などが例示される。ニトロキシド化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが例示される。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。これらの炭素ラジカル捕捉剤のうちモノアクリレートフェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

## [不溶成分の分離除去工程について]

本発明の製造方法においては、脱ハロゲン化工程を行った後、ビニル系重合体に含まれる不溶成分を分離除去することが好ましい。不溶成分の分離除去工程をさらに行うことにより精製度のアップ、シリル化活性のより一層の向上がなされるため、重合体の精製工程で使用する吸着剤の減量、精製工程の簡略化等を実現することができる。

ここで「不溶成分」とは、重合反応、官能基導入反応、脱ハロゲン化反応等で生じる、ビニル系重合体に溶解せずビニル系重合体と不均一な相を構成している固体成分をいう。

- 10 不溶成分の分離除去工程は脱ハロゲン化工程の後に実施されればよく、脱ハロゲン化工程と不溶成分の分離除去工程の間に別の処理がなされてもよいが、脱ハロゲン化工程に引き続いて不溶成分の分離除去工程が実施されることが好ましい。

- 15 不溶成分の分離除去工程は、ビニル系重合体中に存在する不溶成分を固液分離法により分離除去することによって行うのが好ましい。固液分離方法としては特に限定されず、濾過法、沈降法等の一般的な分離方法が利用される。

濾過法としては例えばヌッチェ等による減圧濾過方法、フィルタープレス方式等の加圧濾過方法等が例示される。不溶成分の量が少なく、濾過性がよい場合にはカートリッジフィルター、バッグフィルター等による簡易濾過、砂濾過等が簡便である。

- 20 沈降法としては静置分離法、デカンター、分離盤型遠心沈降機等による遠心沈降法等が例示される。

濾過と沈降を組み合わせた方法としては例えば、バスケット型遠心濾過機等による遠心濾過法、水平盤式濾過機等の沈降濾過法等が例示される。

- 25 濾過法においては、不溶成分の粒子系、量に応じて濾過助剤を使用してもよい。濾過助剤としては特に限定されないが、珪藻土等の一般的なものが使用されてよい。

ビニル系重合体の粘度が高く、固液分離の操作性が悪くなる場合には溶剤で希釈してもよい。希釈溶剤としては特に限定されないが一般的な溶剤が使用されてよいが、ビニル系重合体よりも極性の高い溶剤を使用すると重合触媒等の溶解性

を高めるのでビニル系重合体よりも極性の低い溶剤を使用することが好ましい。極性が低すぎるとビニル系重合体の溶解が困難となるのでビニル系重合体に応じて適切な溶剤を選択することが好ましい。溶剤の極性を調整するために2種以上の溶剤を混合して使用してもよい。ビニル系重合体が(メタ)アクリル酸エステル系重合体である場合にはトルエン、キシレン、ヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素系化合物が好ましい。ビニル系重合体若しくはその混合物を加熱して固液分離処理を行ってもよい。

ビニル系重合体の品質として、より高い精製度若しくはより高いシリル化活性が要求される場合には必要に応じて吸着剤による精製工程を組み合わせてもよい。

10 吸着剤としては特に限定されないが、上述した無機系吸着剤が挙げられる。

無機系吸着剤とビニル系重合体又は重合体溶液の固液接触には様々な実施態様が可能であるが、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式のほか、吸着剤を容器に充填し重合体溶液を通液する固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式等も利用できる。さらに必要に応じて攪拌による混合分散に加えて、容器の振とう、超音波の利用など、分散効率を向上させる諸操作を取り入れることができる。重合体又は重合体溶液を吸着剤に接触させた後、濾過、遠心分離、沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて希釈、水洗を加え、目的とする清澄な重合体溶液を得る。

15 吸着処理工程はビニル系重合体の後処理工程においていずれの段階で行ってもよい。例えば、

(1) 脱ハロゲン化工程よりも以前の段階で吸着処理を行う方法

(2) 吸着剤存在下で脱ハロゲン化工程の加熱処理を行う方法

(3) 脱ハロゲン化工程の加熱処理の後に吸着処理を行い、吸着剤の分離回収操作を兼ねて不溶成分の分離除去工程を行う方法

25 (4) 不溶成分の分離除去工程よりも以後の段階で吸着処理を行う方法

等が例示される。

吸着処理は必要に応じて溶剤希釈及び／又は加熱をして行ってもよい。

原子移動ラジカル重合を利用して製造されるビニル系重合体は、本発明の工程

を経ることによってヒドロシリル化活性が高くなるので、ヒドロシリル化反応性組成物の構成成分のうちの1成分として極めて好適に利用することができる。特に分子内にエチレン性不飽和基を有するビニル系重合体はヒドロシリル化反応性組成物の反応性成分として利用できる。

5

[脱ハロゲン化されたビニル系重合体について]

脱ハロゲン化されたビニル系重合体は各種用途に使用される。

脱ハロゲン化されたビニル系重合体の分子量は特に限定されないが、数平均分子量として1,000以上10,000以下が好ましい。下限は5,000以上がより好ましい。上限は50,000以下がより好ましい。脱ハロゲン化されたビニル系重合体の分子量分布は特に限定されないが1.05以上1.50以下が好ましい。下限は1.10以上がより好ましい。上限は1.40以下がより好ましい。

本発明の脱ハロゲン化工程によりハロゲン化量が低減されることから、酸に対して不安定な加水分解性基（例えばアルコキシシリル基等）のビニル系重合体への導入が容易となる。また酸の発生による製造設備や金属性基材の腐食の危険性も低減される。本発明の製造方法によって脱ハロゲン化された後のビニル系重合体の残ハロゲン量としては、ビニル系重合体1kgに対して1,000mg以下とすることができる。好ましくは500mg以下、より好ましくは100mg以下である。残ハロゲン量は元素分析によって測定できる。

分子内にエチレン性不飽和基を有するビニル系重合体は適当な架橋剤を用いて架橋させることにより硬化物を与える。また、分子内にエチレン性不飽和基を有するビニル系重合体にアルコキシシリル基含有ヒドロシラン化合物等をヒドロシリル化反応させることにより、アルコキシシリル基含有ビニル系重合体等が得られる。アルコキシシリル基含有ビニル系重合体等も硬化物を与える。エチレン性不飽和基としては特に限定されないが、好ましくは $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ であり、より好ましくは $\text{CH}_2=\text{CH}-$ である。重合体1分子あたりの官能基の個数については特に限定はないが、下限は0.5以上が好ましく、0.8以上がより好ましく、1.0以上が更に好ましく、1.2以上がより更に

好ましく、1.5以上が特に好ましい。上限は5.0以下が好ましく、4.0以下がより好ましく、3.0以下が更に好ましく、2.5以下が特に好ましい。官能基の位置は特に限定されないが官能基を架橋性反応基として利用する場合には分子鎖末端に近い方が好ましく、分子鎖末端に存在することがより好ましい。

- 5 分子内にエチレン性不飽和基を有するビニル系重合体の製造方法としては例えば、ビニル系モノマーの重合の原子移動ラジカル重合の際にエチレン性不飽和基を併せ持つビニル系モノマーを共重合させる方法や一般式(C)で表される基から一般式(D)で表される基に変換する際に複数個のエチレン性不飽和基を有するエチレン性不飽和基含有化合物を使用する方法等が挙げられる。前者は分子内
- 10 にエチレン性不飽和基を導入する簡便な方法であるが、エチレン性不飽和基の数や導入位置の制御が困難である。後者は分子鎖末端に選択的にエチレン性不飽和基の導入が可能であるとともにハロゲン構造の変換剤兼エチレン性不飽和基の導入剤として使用できるため、より好ましい方法である。

15 [ヒドロシリル化反応性組成物について]

ヒドロシリル化反応性組成物としては例えば、

(A) 分子内にエチレン性不飽和基を有するビニル系重合体、及び、(B) ヒドロシリル基含有化合物を含有するヒドロシリル化反応性組成物が挙げられる。

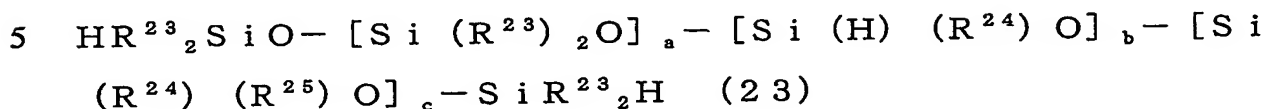
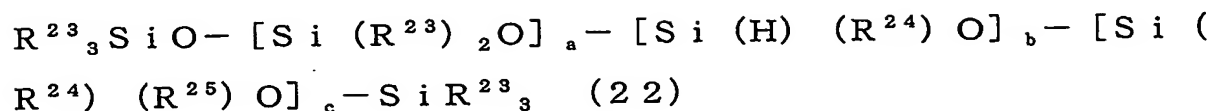
- A成分のビニル系重合体は上述の方法により得られる分子内にエチレン性不飽和基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )を有するビニル系重合体であって脱ハロゲン化されたものが使用されてよい。B成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。例えば、分子内に少なくとも1.1個のヒドロシリル基を有する化合物、架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物等が挙げられる。以下に具体的なヒドロシリル化反応性組成物を示す。
- 20

25 <ヒドロシリル化反応性組成物(1)>

B成分が分子内に少なくとも1.1個のヒドロシリル基を有する化合物である場合には、組成物はヒドロシリル化反応により硬化物を与える。すなわち、ヒドロシリル化反応性組成物は硬化性組成物(硬化性組成物(1))である。

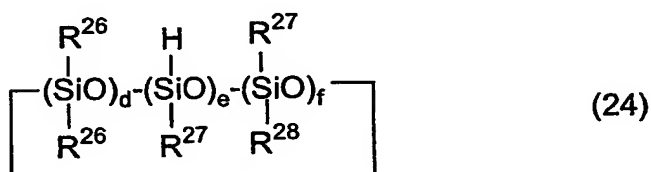
このような分子内に少なくとも1.1個のヒドロシリル基を有する化合物とし

ては特に限定されないが、例えば、一般式 (22) または (23) で表される鎖状ポリシロキサン；



(式中、 $\text{R}^{23}$  および  $\text{R}^{24}$  は炭素数 1～6 のアルキル基、または、フェニル基、 $\text{R}^{25}$  は炭素数 1～10 のアルキル基またはアラルキル基を示す。 $a$  は  $0 \leq a \leq 100$ 、 $b$  は  $2 \leq b \leq 100$ 、 $c$  は  $0 \leq c \leq 100$  を満たす整数を示す。)

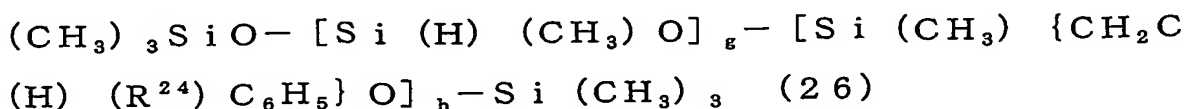
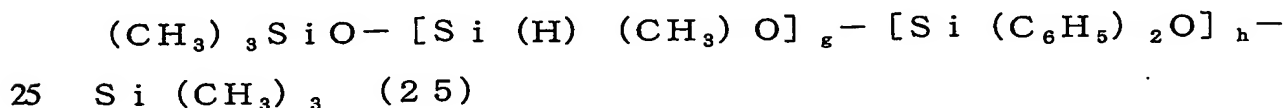
10 一般式 (24) で表される環状シロキサン；



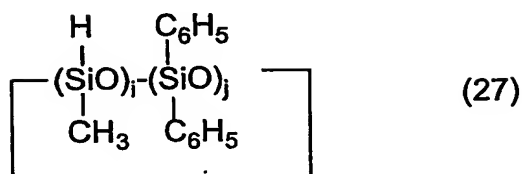
15 (式中、 $\text{R}^{26}$  および  $\text{R}^{27}$  は炭素数 1～6 のアルキル基、または、フェニル基、 $\text{R}^{28}$  は炭素数 1～10 のアルキル基またはアラルキル基を示す。 $d$  は  $0 \leq d \leq 8$ 、 $e$  は  $2 \leq e \leq 10$ 、 $f$  は  $0 \leq f \leq 8$  の整数を表し、かつ  $3 \leq d + e + f \leq 10$  を満たす。)

等の化合物を用いることができる。

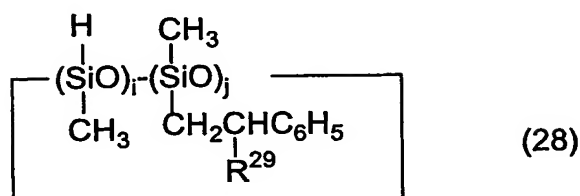
20 これらは単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でもビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式 (25)、(26) で表される鎖状シロキサンや、一般式 (27)、(28) で表される環状シロキサンが好ましい。



(式中、 $\text{R}^{24}$  は水素またはメチル基を示す。 $g$  は  $2 \leq g \leq 100$ 、 $h$  は  $0 \leq h \leq 100$  の整数を示す。 $\text{C}_6\text{H}_5$  はフェニル基を示す。)



5

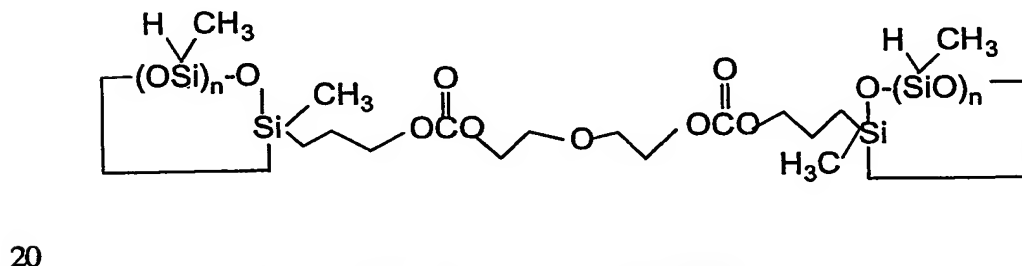
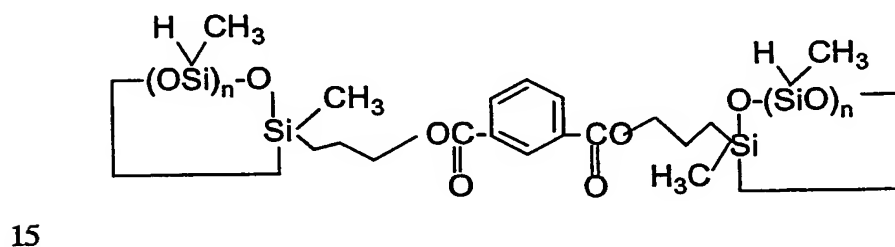
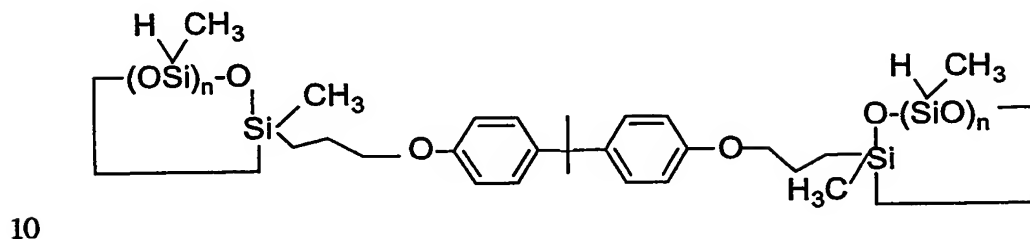
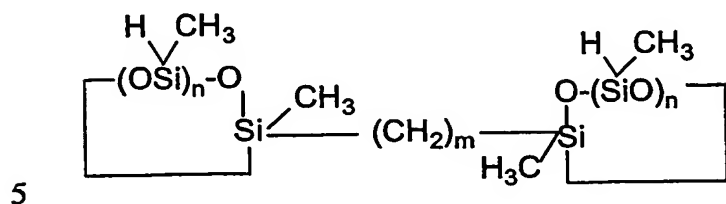


- 10 (式中、 $\text{R}^{29}$ は水素、またはメチル基を示す。 $i$ は $2 \leq i \leq 10$ 、 $j$ は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ を満たす整数を示す。 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基を示す。)

- B成分の少なくとも1、1個のヒドロシリル基を有する化合物としてはさらに、分子中に2個以上のエチレン性不飽和基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )を有する低分子化合物
- 15 物に対し、一般式(22)から(28)に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のエチレン性不飽和基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、
- 20 1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げら
- 25 れる。

上記一般式(22)から(28)に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたエチレン性不飽和基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さら

にはビニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。



(nは2～4の整数、mは5～10の整数)

A成分のビニル系重合体とB成分のヒドロシリル基含有化合物は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、エチレン性不飽和基 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さら  
25 に、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ポイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

A成分のビニル系重合体とB成分のヒドロシリル基含有化合物との硬化反応は、



2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

- 5 ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金

- 20 (0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ 等が挙げられる。

これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。

- 25 触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のエチレン性不飽和基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}$ molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合がある

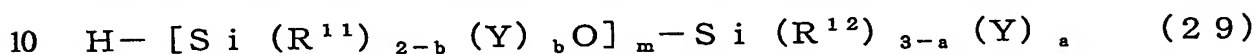
ので  $10^{-1}$  mol 以上用いないのが好ましい。

硬化温度については特に制限はないが、一般に  $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $30^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$  で硬化させるのがよい。これにより短時間で硬化性組成物を得ることができる。

## 5 <ヒドロシリル化反応性組成物 (2)>

B成分のヒドロシリル基含有化合物として架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物を用いてもよい。

架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式 29 で示される化合物が例示される。



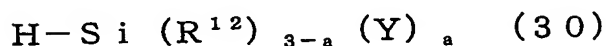
{式中、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は、いずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、または  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  ( $\text{R}'$  は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の  $\text{R}'$  は同一であつてもよく、異なつていてもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^{11}$  または  $\text{R}^{12}$  が 2 個以上存在するとき、それらは同一であつてもよく、異なつていてもよい。Y は水酸基または加水分解性基を示し、Y が 2 個以上存在するときそれらは同一であつてもよく、異なつていてもよい。a は 0, 1, 2, または 3 を、また、b は 0, 1, または 2 を示す。m は 0～19 の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$  であることを満足するものとする。}

15 加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

25 加水分解性基や水酸基は、1 個のケイ素原子に 1～3 個の範囲で結合することができ、 $(a+\Sigma b)$  は 1～5 個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に 2 個以上結合する場合には、それらは同じであつてもよいし、異なつてもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は 1 個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20 個以下であるこ

とが好ましい。

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式 30



(式中、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{Y}$ 、 $a$  は前記に同じ)

- 5   で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

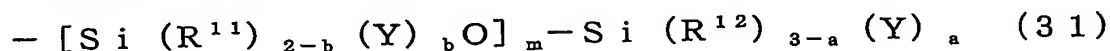
B成分として上述のヒドロシラン化合物を用いたヒドロシリル化反応性組成物をヒドロシリル化することにより分子内に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得られる。該ビニル系重合体も及び該ビニル系重合体を含有する硬化性組成物(硬化性組成物(2))も本発明の一つである。

10

ビニル系重合体の分子内に存在する架橋性シリル基の数は特に限定はないが、該ビニル系重合体を硬化性組成物のベースポリマーとして使用する場合には分子内に平均して1.1個以上の架橋性シリル基を有することが好ましい。

- 15   架橋性シリル基を有するビニル系重合体の分子量は特に限定されないが、数平均分子量として1,000以上10,000以下が好ましい。下限は5,000以上がより好ましい。上限は50,000以下がより好ましい。架橋性シリル基を有するビニル系重合体の分子量分布は特に限定されないが1.05以上1.50以下が好ましい。下限は1.10以上がより好ましい。上限は1.40以下がより好ましい。

- 20   本発明の架橋性シリル基としては、一般式 31 ;



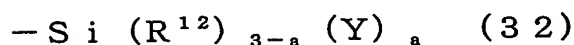
- 25   {式中、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ ( $\text{R}'$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の $\text{R}'$ は同一であって  
もよく、異なっていてよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^{11}$ または $\text{R}^{12}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってよく、異な  
いてもよい。 $\text{Y}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{Y}$ が2個以上存在するとき  
それらは同一であってよく、異なっていてよい。 $a$ は0,1,2,または3  
を、また、 $b$ は0,1,または2を示す。 $m$ は0~19の整数である。ただし、

$a + m b \geq 1$ であることを満足するものとする。}

で表される基があげられる。

- 加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、
- 5 アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

- 加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \Sigma b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式32
- 10



- 15 (式中、 $\text{R}^{10}$ 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

- 本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を硬化させて成る硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての官能基を分子鎖末端に有するものである。
- 20

A成分のビニル系重合体とB成分の架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物の割合は特に限定されないが、ヒドロシリル基がエチレン性不飽和基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )基に対して当量以上であることが好ましい。

- 25 ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては既に例示したものが使用されてよい。

反応温度については特に制限はないが、一般に $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ である。

硬化性組成物（２）を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、１，３－ジアザビシクロ（５，４，６）ウンデセン－７等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒１種または２種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に対し、０～１０重量％で使用するのが好ましい。加水分解性基Ｙとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

#### <硬化性組成物>

上記硬化性組成物（１）、硬化性組成物（２）には、物性を調整するために各種の添加剤、例えば、難燃剤、老化防止材、充填材、可塑剤、物性調整剤、反応希釈剤、接着性付与剤、貯蔵安定性改良剤、溶剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などを必要に応じて適宜配合してもよい。これらの各種添加剤は単独で用

いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

また、ビニル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を適宜用いることができる。

## 5 <充填材>

配合できる充填材としては、特に限定されないが、強度などの物性を付与するために例えば、微粉末シリカ、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、珪藻土、硫酸バリウム、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレイ、クレイおよび活性亜鉛華等の補強性充填材などが挙げられる。補強性充填材は単

- 10 独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でもシリカ微粉末が好ましく、湿式製造法等から得られる含水シリカ、および乾式製造法等から得られる乾式シリカなどが用いることができる。これらのうちで組成物に水分が多く含まれると硬化反応時に副反応等が起こる可能性があるため、無水シリカが特に好ましい。更に無水シリカの表面を疎水处理したものが成形に適した流動性を発
- 15 現しやすいため特に好ましい。また他に、増量あるいは物性調整のために補強性のあまり強くない充填材も用いることができる。

## <可塑剤>

配合できる可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- $\alpha$ -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油

20

25

- ；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

#### <貯蔵安定性改良剤>

- 配合できる貯蔵安定性改良剤は、本組成物の貯蔵時の増粘および貯蔵後の硬化速度の著しい変化を抑えることができるものであれば特に限定されず、例えば、ベンゾチアゾール、ジメチルマレート等が挙げられる。

#### <溶剤>

- 配合できる溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

#### <接着性付与剤>

- 配合できる接着性付与剤としては硬化物に接着性を付与するものであれば特に限定されないが、架橋性シリル基含有化合物が好ましく、更にはシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ア

クロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。

- それらの中でも分子中にエポキシ基、（メタ）アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の炭素原子および水素原子以外の原子を有する有機基と架橋性シリル基を併せ持つシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、イソシアネート基を有するアルコキシシラン類としては、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類、；イソシアヌレート基を有するアルコキシシラン類としては、トリス（トリメトキシシリル）イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；アミノ基を有するアルコキシシラン類としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；メルカプト基を有するアルコキシシラン類としては、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；カルボキシル基を有するアルコキシシラン類としては、 $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、N- $\beta$ -（カルボキシメチル）アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ハロゲンを有するアルコキシシラン類としては、 $\gamma$ -クロロブ



ロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類等が挙げられる。

また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤と

5 して用いることができる。

更にこれらの中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基あるいは（メタ）アクリル基を有するアルコキシシラン類がより好ましい。これらを更に具体的に例示すると、エポキシ基を有するアルコキシシラン類としては、γ-

グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリ  
10 メトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-（3，4-  
エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、β-（3，4-エポキ  
シシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチ  
ルジイソプロペノキシシラン等が、（メタ）アクリル基を有するアルコキシシ  
15 ラン類としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリ  
ロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシ  
ラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルト  
リメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメ  
チルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等が挙げられ  
る。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

20 また、接着性を更に向上させるために、架橋性シリル基縮合触媒を上記接着性  
付与剤とともに併用することができる。架橋性シリル基縮合触媒としては、ジブ  
チル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジメトキ  
シド、オクチル酸錫等の有機錫化合物、アルミニウムアセチルアセトナート等の  
有機アルミニウム化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン  
25 等の有機チタン化合物などが挙げられる。

シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、  
エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソ  
シアネート等が挙げられる。

上記接着性付与剤は、ビニル系重合体100重量部に対して、0.01～20

重量部配合するのが好ましい。0.01重量部未満では接着性の改善効果が小さく、20重量部を越えると硬化物物性に悪影響を与える。好ましくは0.1～10重量部であり、更に好ましくは0.5～5重量部である。

- 上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

#### <成形方法>

- 本発明の硬化性組成物を成形体として用いる場合の成形方法としては、特に限定されず、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば、注型成形、圧縮成形、トランプファー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形などが挙げられる。特に自動化、連続化が可能で、生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。また、ガスケットとして用いる場合等には、フランジ面等に塗布した硬化性組成物を未硬化状態で両面から挟み付けた後、硬化させるウェットタイプと、硬化させてから挟み付けるドライタイプの両者が可能である。

#### <用途>

- 本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等におけるシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、注型材料、人工大理石、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

更に、本発明の硬化性組成物から得られたゴム弾性を示す成形体は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用すること

ができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Ｏリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイアフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオープンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Ｏリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガスケット、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリー等が挙げられる。建築分野では、構造用ガスケット（ジッパーガスケット）、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等に使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等に使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

5 下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

下記実施例中、臭素基の量は、酸素フラスコ燃焼法により試料を調製した後、イオンクロマトグラフ法による元素分析で定量した。

10 下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804及びGPC K-802.5；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

下記実施例中、重合体1分子あたりに導入された反応性官能基（反応性官能基：「エチレン性不飽和基の数」または「シリル基の数」）は<sup>1</sup>H-NMRによる濃度分析を行い、GPCにより求まる数平均分子量により算出した。

20

下記実施例中、ビニル系重合体中の一般式（C）で表される基の量は、一般式（C）で表される基を有するビニル系重合体のハロゲンをメタクリル酸カリで置換し、ビニル系重合体中に存在するメタクリロイル基の濃度を<sup>1</sup>H-NMRで算出することにより間接的に求めた。

25

下記実施例中、ビニル系重合体中の一般式（D）で表される基と一般式（C）で表される基の比は以下の式により算出した。

ビニル系重合体中の一般式（D）で表される基と一般式（C）で表される基の比  
＝（反応後のビニル系重合体中に残存する一般式（C）で表される基の量）／〔

(反応前のビニル系重合体中に存在する一般式 (C) で表される基の量) - (反応後のビニル系重合体中に残存する一般式 (C) で表される基の量) ]

ここで、反応前のビニル系重合体中に存在する一般式 (C) で表される基の量および反応後のビニル系重合体中に残存する一般式 (C) で表される基の量とは、

- 5 エチレン性不飽和基含有化合物と一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体との反応工程前後におけるビニル系重合体中に存在する一般式 (C) で表される基の量であって、ともに上記方法により定量した。

- 10 下記実施例中、メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性を以下の促進試験により評価した。

重合体を硝子製容器に入れ、密閉して 80℃ で加熱保管した。7 日経過後、重合体入り容器を室温まで放冷し、粘度測定を行った。80℃ 加熱保管前と 7 日間加熱保管後の重合体の粘度変化率 (%) により貯蔵安定性を評価した。粘度変化率が小さいものほど貯蔵安定性は良い。

15

下記実施例中、ヒドロシリル化活性を以下の方法により求めた『白金触媒使用量』により評価した。

- 20 所定量の重合体、分子内に平均 10 個のヒドロシリル基を有する鎖状シロキサン (S i -H 基量 3.70 mmol/g)、白金触媒 [ビス (1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン) 白金錯体触媒のキシレン溶液 : 以下白金触媒という] を添加し、均一混合して組成物を得た。組成物を 130℃ に加熱してゲル化させた。ゲル化時間が 30 秒であるときに要する白金換算での白金触媒量によってヒドロシリル化活性を評価した。要する白金触媒量が少ないほうがヒドロシリル化活性は高いと評価できる。
- 25

(製造例 1) 1,7-オクタジエンによる γ-プロモエステル構造への変換 1  
(アクリル酸 n-ブチルの重合)

還流管および攪拌機付きの2 Lのセパラブルフラスコに、CuBr (8.4 g、58.5 mmol) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (112 mL) を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸n-ブチル (200 g)、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル (17.6 g、48.8 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン (0.407 mL、0.338 g、2.0 mmol) (これ以降トリアミンと表す) を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸n-ブチル (800 g) を連続的に滴下した。アクリル酸n-ブチルの滴下途中にトリアミンを追加した。

- (1, 7-オクタジエンとの反応: ビニル系重合体中の一般式 (C) で表される基の一般式 (D) で表される基への変換反応及びビニル系重合体へのエチレン性不飽和基導入反応)

モノマー反応率が96%に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを70℃で脱揮し、エチレン性不飽和基含有化合物として1, 7-オクタジエン (144 mL、107 g、975 mmol) を添加し、更にアセトニトリル (336 mL) を加え、トリアミンを追加し、引き続き70℃で加熱攪拌した。

1, 7-オクタジエン添加直前におけるビニル系重合体1 kgあたりに存在する一般式 (C) で表される基の量は74 mmolであった。前記の一般式 (C) で表される基の量の値及びGPCで求められる数平均分子量値22200を用いて重合体1分子あたりに存在する一般式 (C) で表される基の平均の数を算出すると1.7個であった。1, 7-オクタジエン添加後、反応終了時における一般式 (C) で表される基の残量は重合体1 kgに対して2.0 mmolであった。前記の一般式 (C) で表される基の残量の値及びGPCで求められる数平均分子量値24000を用いて重合体1分子あたりに存在する一般式 (C) で表される基の平均の数を算出すると0.05個であった。1, 7-オクタジエンとの反応により得られるビニル系重合体は一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体と一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体との混合物であった。一般式 (C) で表される基と一般式 (D) で表される基の比を算出式に従い求めたところ0.03であった。

(重合触媒の除去)

反応混合物を加熱脱揮し、トルエンに希釈し、混合物を活性アルミナのコラムに通すことで重合触媒を除去した。重合体溶液を濃縮し、重合体に対して100部のメチルシクロヘキサンに溶解させ、吸着剤4部（キョーワード500SH 2部／キョーワード700SL 2部：共に協和化学（株）製）を加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下で加熱攪拌した。不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することで目的とする重合体（重合体〔1〕）を得た。

（重合体の物性値）

重合体〔1〕の数平均分子量は23800、分子量分布は1.23であった。重合体〔1〕中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し4900mgであった。

（比較例1）ポリアクリル酸n-ブチルの脱ハロゲン化処理1：130℃での処理

製造例1で得られた重合体〔1〕を130℃で6時間加熱脱揮（減圧度10torr以下）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し3800mgであった。数平均分子量は24300、分子量分布は1.23であった。

（実施例1）ポリアクリル酸n-ブチルの脱ハロゲン化処理2：150℃での処理

製造例1で得られた重合体〔1〕を150℃で6時間加熱脱揮（減圧度10torr以下）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し870mgであった。数平均分子量は24300、分子量分布は1.23であった。

（実施例2）ポリアクリル酸n-ブチルの脱ハロゲン化処理3：180℃での処理

製造例1で得られた重合体〔1〕を180℃で6時間加熱脱揮（減圧度10 torr以下）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し370mgであった。数平均分子量は24100、分子量分布は1.25であった。

（製造例2） 1, 7-オクタジエンによるγ-プロモエステル構造への変換1-2

製造例1と同様の操作（アクリル酸n-ブチルの重合、1, 7-オクタジエンとの反応、重合触媒の除去）を行い、目的とする重合体（重合体〔2〕）を得た。（重合体の物性値）  
重合体〔2〕の数平均分子量は24700、分子量分布は1.32であった。重合体〔2〕中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し3400mgであった。重合体1分子あたりに導入されたエチレン性不飽和基の数は1.7個であった。

（実施例3） ポリアクリル酸n-ブチルの脱ハロゲン化处理4：200℃での処理

製造例2で得られた重合体〔2〕を200℃で3時間加熱脱揮（減圧度10 torr以下）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し280mgであった。数平均分子量は25900、分子量分布は1.34であった。

25 （実施例4） ポリアクリル酸n-ブチルの脱ハロゲン化处理5：235℃での処理

製造例2で得られた重合体〔2〕を235℃で3時間加熱脱揮（減圧度10 torr以下）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合



体 1 k g に対し 1 0 0 m g 以下であった。数平均分子量は 2 6 5 0 0、分子量分布は 1. 3 6 であった。

(製造例 3) 1, 7-オクタジエンによる  $\gamma$ -プロモエステル構造への変換 2

5 (アクリル酸エステルの重合：共重合)

還流管および攪拌機付きの 2 L のセパラブルフラスコに、CuBr (9. 0 g、  
6 2. 8 m m o l) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (1  
0 3 m L) を加え、オイルバス中 7 0 °C で 3 0 分間攪拌した。これにアクリル酸  
n-ブチル (5 4 g)、アクリル酸エチル (7 7 g)、アクリル酸 2-メトキシ  
10 エチル (6 3 g)、2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル (1 7. 6 g、4 8.  
8 m m o l)、ペンタメチルジエチレントリアミン (0. 4 4 m L、0. 3 6 g、  
2. 1 m m o l) (これ以降トリアミンと表す) を加え、反応を開始した。7 0  
°C で加熱攪拌しながら、アクリル酸 n-ブチル (2 1 5 g)、アクリル酸エチル  
(3 0 8 g)、アクリル酸 2-メトキシエチル (2 5 3 g) の混合物を連続的に  
15 滴下した。モノマーの滴下途中にトリアミンを追加した。

(1, 7-オクタジエンとの反応)

モノマー反応率が 9 7 % に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを 7 0 °C  
で脱揮し、1, 7-オクタジエン (3 0 9 m L、2 3 0 g、2. 0 9 m o l)、  
アセトニトリル (3 0 9 m L) を加え、トリアミンを追加し、引き続き 7 0 °C で  
20 加熱攪拌した。

1, 7-オクタジエン添加直前におけるビニル系重合体 1 k g 当りに存在す  
る一般式 (C) で表される基の量は 1 0 1 m m o l であった。前記の一般式 (C)  
) で表される基の量の値及び G P C で求められる数平均分子量値 1 6 2 0 0 を用  
いて重合体 1 分子当りに存在する一般式 (C) で表される基の平均の数を算出  
25 すると 1. 6 個であった。1, 7-オクタジエン添加後、反応終了時における一  
般式 (C) で表される基の残量は重合体 1 k g に対して 3. 0 m m o l 以下であ  
った。前記の一般式 (C) で表される基の残量の値及び G P C で求められる数平  
均分子量値 1 7 1 0 0 を用いて重合体 1 分子当りに存在する一般式 (C) で表  
される基の平均の数を算出すると 0. 0 6 個以下であった。1, 7-オクタジエ

ンとの反応により得られるビニル系重合体は一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体と一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体との混合物であった。一般式 (C) で表される基と一般式 (D) で表される基の比を算出式に従い求めたところ 0.03 以下であった。

5 (重合触媒の除去)

反応混合物を加熱脱揮し、トルエンに希釈し、混合物を活性アルミナのカラムに通すことで重合触媒を除去した。重合体溶液を濃縮し、重合体に対して 100 部のトルエンに溶解させ、吸着剤 4 部 (キョーワード 500SH 2 部/キョーワード 700SL 2 部: 共に協和化学 (株) 製) を加え、酸素存在下で加熱攪拌した。不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することで目的とする重合体 (重合体 [3]) を得た。

(重合体の物性値)

重合体 [3] の数平均分子量は 17500、分子量分布は 1.15 であった。重合体 [3] 中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 4800 mg であった。

(比較例 2) 共重合体の脱ハロゲン化処理 1 : 130℃での処理

製造例 3 で得られた重合体 [3] を 130℃で 6 時間加熱脱揮 (減圧度 10 torr 以下) することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸エステル共重合体を得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 3500 mg であった。数平均分子量は 17500、分子量分布は 1.15 であった。

(実施例 5) 共重合体の脱ハロゲン化処理 3 : 180℃での処理

25 実施例 3 で得られた重合体 [3] を 180℃で 6 時間加熱脱揮 (減圧度 10 torr 以下) することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸エステル共重合体を得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 470 mg であった。数平均分子量は 17600、分子量分布は 1.15 であった。

(製造例 4) 1, 7-オクタジエンによる  $\gamma$ -プロモエステル構造への変換 2-  
2

製造例 3 と同様の操作 (アクリル酸  $n$ -ブチル、アクリル酸エチル、アクリル  
5 酸 2-メトキシエチルの重合、1, 7-オクタジエンとの反応、重合触媒の除去  
) を行い、目的とする重合体 (重合体 [4]) を得た。

(重合体の物性値)

重合体 [4] の数平均分子量は 17400、分子量分布は 1.16 であった。  
重合体 [4] 中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 310  
10 0 mg であった。重合体 1 分子あたりに導入されたエチレン性不飽和基の数は 1.  
8 個であった。

(実施例 6) 共重合体の脱ハロゲン化処理 4 : 200℃での処理

製造例 4 で得られた重合体 [4] を 200℃で 3 時間加熱脱揮 (減圧度 10 t  
15 o r r 以下) することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリア  
クリル酸エステル共重合体を得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、  
重合体 1 kg に対し 190 mg であった。数平均分子量は 17700、分子量分  
布は 1.19 であった。

20 (実施例 7) 180℃、密閉下での脱ハロゲン化処理

製造例 1 で得られた重合体 [1] を 180℃で 12 時間加熱 (密閉系) した。  
重合体を 120℃で 2 時間加熱脱揮し、遊離した臭素化合物を留去することによ  
り臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有重合体を得た。重合体中に含まれ  
る臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 820 mg であった。

25

(実施例 8) 180℃、減圧度 100 T o r r での脱ハロゲン化処理

製造例 4 で得られた重合体 [4] を 180℃で 12 時間加熱脱揮 (減圧度 10  
0 T o r r) することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有共重合  
体を得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 5

40 mgであった。

(実施例 9) 吸着剤存在下での脱ハロゲン化处理

製造例 2 で得られた重合体 [2] (100 部)、吸着剤 13 部 (キョーワード  
5 500SH 3 部 / キョーワード 700SL 10 部 : 共に協和化学 (株) 製)  
を混合し、空気雰囲気下 150℃ で 5 時間加熱した。重合体をトルエンで希釈し、  
固形分を除去した後、濃縮することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和  
基含有ポリアクリル酸 n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析  
の結果、重合体 1 kg に対し 800 mg であった。

10

(実施例 10) 重合体への加水分解性シリル基の導入 1 (235℃ 処理品)

実施例 4 で得られた重合体、ジメトキシメチルシラン (エチレン性不飽和基に  
対して 3 モル当量)、オルトギ酸メチル (エチレン性不飽和基に対して 3 モル当  
量)、白金触媒 [ビス (1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシ  
15 ロキサン) 白金錯体触媒のキシレン溶液 : 以下白金触媒という] (白金として重  
合体 1 kg に対して 10 mg) を混合し、窒素雰囲気下、80℃ で 1 時間加熱攪  
拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目  
的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は 26600、分子  
量分布は 1.41 であった。

20 メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、粘度変化率は 10% で  
あり、良好な貯蔵安定性を示した。

(実施例 11) ビニル系重合体への加水分解性シリル基の導入 2 (180℃ 処理  
品)

25 (脱ハロゲン化处理)

製造例 2 で得られた重合体 [2] を 180℃ で 12 時間加熱脱揮 (減圧度 10  
torr 以下) することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有重合  
体を得た。

(重合体の精製)

上記重合体100部、吸着剤6部（キョーワード500SH 3部／キョーワード700SL 3部：共に協和化学（株）製）、キシレン100部を混合し、空気雰囲気下、130℃で5時間加熱攪拌した。トルエンで希釈し、固形分を除去した後、溶液を濃縮して重合体を得た。

#### 5 (ヒドロシリル化)

上記重合体、ジメトキシメチルシラン（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、オルトギ酸メチル（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、白金触媒（白金として重合体1kgに対して10mg）を混合し、窒素雰囲気下、80℃で3時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は27000、分子量分布は1.40であった。重合体1分子あたりに導入されたシリル基の数は1.8個であった。

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、80℃、7日間での粘度変化率は10%であり、良好な貯蔵安定性を示した。

15

#### (比較例3)

(脱ハロゲン化処理：酢酸Kによる置換反応)

製造例2で得られた重合体〔2〕（100部）、酢酸カリウム（1.7部）、N,N-ジメチル酢酸アミド（100部）を仕込み、窒素気流下100℃で8時間加熱攪拌した。減圧留去によりN,N-ジメチル酢酸アミドを除去し、混合物を得た。重合体中に残存するBr基はBr量として重合体1kgに対して100mg以下であった。

#### (重合体精製)

上記混合物、吸着剤10部（重合体100部に対してキョーワード500SH 5部、キョーワード700SL 5部：共に協和化学（株）製）を混合し、酸素・窒素混合ガス雰囲気下、150℃で5時間加熱攪拌した。不溶な固体分（KBrおよび余剰な酢酸カリウム）を除去し、濃縮して重合体を得た。

#### (ヒドロシリル化)

精製された重合体、ジメトキシメチルシラン（エチレン性不飽和基に対して3

25

5 モル当量)、オルトギ酸メチル(エチレン性不飽和基に対して3モル当量)、白金触媒(白金として重合体1kgに対して30mg)を混合し、窒素雰囲気下、80℃で1時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は28600、分子量分布は1.45であった。

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、3日間80℃加熱保管によりゲル化した。非常に貯蔵安定性の悪い重合体であった。

(比較例4)

10 (重合体再精製)

比較例3で精製された重合体(100部)、吸着剤30部(キョーワード500SH 20部、キョーワード700SL 10部:共に協和化学(株)製)を混合し、酸素・窒素混合ガス雰囲気下、150℃で5時間加熱攪拌した。不溶な固体分(KBrおよび余剰な酢酸カリウム)を除去し、濃縮して重合体を得た。

15 (ヒドロシリル化)

再精製された重合体、ジメトキシメチルシラン(エチレン性不飽和基に対して3モル当量)、オルトギ酸メチル(エチレン性不飽和基に対して3モル当量)、白金触媒(白金として重合体1kgに対して30mg)を混合し、窒素雰囲気下、80℃で1時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反  
20 応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、80℃、7日間における粘度変化率は11%であった。貯蔵安定性を改善するためには大量の吸着剤での精製が必要であった。

25 (実施例12) ビニル系重合体への加水分解性シリル基の導入3(共重合、180℃)

(脱ハロゲン化处理)

製造例4で得られた重合体[4]を180℃で12時間加熱脱揮(減圧度20torr以下)した。脱ハロゲン化处理後の重合体に残存する臭素量は重合体1

kg に対して 390mg であった。

(重合体精製)

- 重合体 (100部) をトルエン (100部) に溶解させ、吸着剤 6部 (キョーワード 500SH 3部 / キョーワード 700SL 3部 : 共に協和化学 (株) 5 製)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (Irganox 1010 ; チバスペシヤリティケミカルズ 0.1部) を加えて、酸素・窒素混合ガス雰囲気下、130℃で5時間加熱攪拌した。不溶分を除去後、溶液を濃縮することによりエチレン性不飽和基含有重合体を得た。

(ヒドロシリル化)

- 10 上記の精製された重合体、ジメトキシメチルシラン (エチレン性不飽和基に対して3モル当量)、オルトギ酸メチル (エチレン性不飽和基に対して3モル当量)、白金触媒 (白金として重合体 1kg に対して 30mg) を混合し、窒素雰囲気下、80℃で1時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は 18600、分子量分布は 1.22 であった。重合体 1分子あたりに 15 導入されたシリル基の数は 1.7個であった。

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、80℃、7日間における粘度変化率は 18% であって良好な貯蔵安定性を示した。

- 20 (実施例 13) ビニル系重合体への加水分解性シリル基の導入 4 (共重合、180℃)

(重合体精製)

- 実施例 8 で脱ハロゲン化されたエチレン性不飽和基含有共重合体 (100部) にヒンダードフェノール系酸化防止剤 (Irganox 1010 ; チバスペシヤリティケミカルズ 0.1部)、吸着剤 6部 (キョーワード 500SH 3部 / キョーワード 700SL 3部 : 共に協和化学 (株) 製) を加えて、空気雰囲気下、25 130℃で5時間加熱攪拌した。トルエンで希釈し、不溶分を除去後、溶液を濃縮することによりエチレン性不飽和基含有重合体を得た。

(ヒドロシリル化)

上記の精製された重合体、ジメトキシメチルシラン（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、オルトギ酸メチル（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、白金触媒（白金として重合体1kgに対して30mg）を混合し、窒素雰囲気下、80℃で1時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は19000、分子量分布は1.23であった。

（実施例14）

（エチレン性不飽和基含有重合体合成：重合、ハロゲン変換、脱ハロゲン化反応）

製造例1と同様の操作（アクリル酸n-ブチルの重合、1,7-オクタジエンとの反応）を行い、反応混合物を得た。反応混合物を加熱脱揮した。重合体100部に対して100部のメチルシクロヘキサンで希釈し、重合体100部に対して吸着剤4部（キョーワード500SH 2部／キョーワード700SL 2部：共に協和化学（株）製）を加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下、150℃で加熱攪拌した。不溶分を除去し、溶液を濃縮後、180℃で12時間加熱脱揮（減圧度20Torr以下）することによりエチレン性不飽和基含有重合体を得た。

（重合体精製）

エチレン性不飽和基含有重合体（100部）にヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox1010；チバスペシャリティケミカルズ0.05部）、吸着剤6部（キョーワード500SH 3部／キョーワード700SL 3部：共に協和化学（株）製）を加えて、酸素・窒素混合ガス雰囲気下、130℃で5時間加熱攪拌した。不溶分を除去後、溶液を濃縮して重合体を得た。

（ヒドロシリル化）

精製された重合体、ジメトキシメチルシラン（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、オルトギ酸メチル（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、白金触媒（白金として重合体1kgに対して30mg）を混合し、窒素雰囲気下、80℃で1時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子



量は25600、分子量分布は1.35であった。

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、80℃、7日間での粘度変化率は7%であって良好な貯蔵安定性を示した。

#### 5 (実施例15) 硬化性組成物1

実施例4で脱ハロゲン化処理された重合体100部、鎖状シロキサン（分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個の置換基 $[-CH_2-CH(CH_3)-C_6H_5]$ を含有し、 $Si-H$ 基量は $3.70\text{ mmol/g}$ である）3.3部を混合した。この混合物に対し、白金触媒（白金としてエチレン性不飽和基に対して $10^{-4} \sim 10^{-3}$ モル当量）を加え、均一混合し、130℃に加熱すると、速やかに硬化して、ゴム状の硬化物が得られた。

#### (実施例16) 硬化性組成物1-2

実施例11で精製された重合体100部、鎖状シロキサン（分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個の置換基 $[-CH_2-CH(CH_3)-C_6H_5]$ を含有し、 $Si-H$ 基量は $3.70\text{ mmol/g}$ である）3.3部を混合した。この混合物に対し、白金触媒（白金としてエチレン性不飽和基に対して $10^{-4} \sim 10^{-3}$ モル当量）を加え、均一混合し、130℃に加熱すると、速やかに硬化して、ゴム状の硬化物が得られた。

20

#### (実施例17) 硬化性組成物2

実施例10で得られたメトキシシリル基含有重合体100部、炭酸カルシウム（白艶華CCR：白石工業製）150部とDOP（ジオクチルフタレート：協和醗酵製）50部を混合し、更に3本ペイントロールを用いて充分混合した後、4価Sn触媒（ジブチル錫ジアセチルアセトナート）を用いて、室内で2日、その後50℃で3日硬化養生させ、シート状の硬化物を得た。硬化物の引張物性（島津製オートグラフ使用、測定温度：23℃、引張速度： $200\text{ mm/sec}$ 、2（1/3）号形ダンベル試験片）を評価した。破断強度は0.92MPa、破断伸びは450%であった。

(実施例 18) 硬化性組成物 2-2

実施例 14 で得られたメトキシシリル基含有重合体 100 部、炭酸カルシウム  
(白艶華 CCR : 白石工業製) 150 部と DOP (ジオクチルフタレート : 協和  
5 醃酵製) 50 部を混合し、更に 3 本ペイントロールを用いて充分混合した後、4  
価 Sn 触媒 (ジブチル錫ジアセチルアセトナート) を用いて、室内で 2 日、その  
後 50℃ で 3 日硬化養生させ、シート状の硬化物を得た。硬化物の引張物性 (島  
津製オートグラフ使用、測定温度 : 23℃、引張速度 : 200 mm/sec、2  
(1/3) 号形ダンベル試験片) を評価した。破断強度は 0.96 MPa、破断  
10 伸びは 420% であった。

(実施例 19) 硬化性組成物 2-3

実施例 12 で得られたメトキシシリル基含有重合体 100 部、炭酸カルシウム  
(白艶華 CCR : 白石工業製) 150 部と DOP (ジオクチルフタレート : 協和  
15 醃酵製) 50 部を混合し、更に 3 本ペイントロールを用いて充分混合した後、4  
価 Sn 触媒 (ジブチル錫ジアセチルアセトナート) を用いて、室内で 2 日、その  
後 50℃ で 3 日硬化養生させ、シート状の硬化物を得た。硬化物の引張物性 (島  
津製オートグラフ使用、測定温度 : 23℃、引張速度 : 200 mm/sec、2  
(1/3) 号形ダンベル試験片) を評価した。破断強度は 0.96 MPa、破断  
20 伸びは 256% であった。

(製造例 5)

(アクリル酸 n-ブチルの重合)

攪拌機付き反応槽に CuBr (4.2 部)、アセトニトリル (27.3 部) を  
25 加え、窒素雰囲気下で 65℃ で 15 分間攪拌した。これにアクリル酸 n-ブチル  
(100 部)、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル (8.8 部)、アセトニト  
リル (16.6 部) を添加し、よく攪拌混合した。ペンタメチルジエチレントリ  
アミン (0.17 部) を添加し、重合を開始させた。70℃ で加熱攪拌しながら、  
アクリル酸 n-ブチル (400 部) を連続的に滴下した。アクリル酸 n-ブチル

の滴下途中にトリアミン（0.68部）を分割添加した。

（ビニル系重合体へのアルケニル基導入反応）

モノマー反応率が96%に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを80℃で脱揮した後、1,7-オクタジエン（53.7部）、アセトニトリル（132部）、トリアミン（1.69部）を添加し、引き続き70℃で加熱攪拌し、アルケニル基を有する重合体を含有する混合物を得た。

（重合触媒の粗取り除去）

混合物中のアセトニトリル、未反応の1,7-オクタジエンを加熱脱揮し、メチルシクロヘキサンの希釈した。不溶な重合触媒を遠心分離機で沈降させ除去した。重合体100部に対して吸着剤4部（キョーワード500SH 2部／キョーワード700SL 2部：共に協和化学（株）製）を重合体のメチルシクロヘキサン溶液に加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下で加熱攪拌した。不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することでアルケニル基を有する重合体（重合体〔5〕）を得た。

15 重合体〔5〕の数平均分子量は24700、分子量分布は1.32であった。重合体〔5〕中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し3400mgであった。重合体1分子あたりに導入されたアルケニル基の数は1.7個であった。

20 （比較例5）

（ヒドロシリル化活性の評価）

製造例5で得られた重合体〔5〕100部、分子内に平均10個のヒドロシリル基を有する鎖状シロキサンのヒドロシリル基の一部を $\alpha$ -メチルスチレンと反応させて変性された分子内に平均5個のヒドロシリル基を有する鎖状シロキサン（Si-H基量3.70mmol/g）3.3部を混合した。この混合物に対し、白金触媒を添加し、均一混合して130℃に加熱した。ゲル化時間が30秒である白金触媒量は白金換算でアルケニル基に対して $5 \times 10^{-3}$ 当量であった。結果を表1に示す。

(比較例 6)

(不溶成分の除去工程のみ)

製造例 5 で得られた重合体 [5] 100 部をトルエン 400 部で希釈した。溶液をセライト層に通して不溶成分を濾過した。濾液を濃縮して重合体を得た。

5 (ヒドロシリル化活性の評価)

得られた重合体に対して比較例 5 と同様にヒドロシリル化活性の評価を行った。

(実施例 20)

10 (脱ハロゲン化工程)

製造例 5 で得られた重合体 [5] を 180℃ で 12 時間攪拌しながら加熱脱揮 (減圧度 10 torr 以下) した。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 260 mg であった。

(不溶成分の分離除去工程)

15 上記工程で得られた重合体 100 部をトルエン 400 部で希釈した。溶液をセライト層に通して不溶成分を濾過した。濾液を濃縮して重合体を得た。

(ヒドロシリル化活性の評価)

得られた重合体に対して比較例 5 と同様にヒドロシリル化活性の評価を行った。

20 脱ハロゲン化工程の処理を行って得られた重合体においては、ゲル化時間が 30 秒になるときの白金触媒量は白金換算でアルケニル基に対して  $9 \times 10^{-4}$  当量であった。

さらに不溶成分の分離除去工程の処理を行って得られた重合体においては、ゲル化時間が 30 秒になるときの白金触媒量は白金換算でアルケニル基に対して 2

25  $\times 10^{-4}$  当量であった。

結果を表 1 に示す。

(実施例 21)

(脱ハロゲン化工程)

製造例 5 で得られた重合体 [5] を 200℃ で 3 時間攪拌しながら加熱脱揮（減圧度 10 torr 以下）した。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 280 mg であった。

（不溶成分の分離除去工程）

- 5    上記工程で得られた重合体 100 部をトルエン 400 部で希釈した。溶液をセライト層に通して不溶成分を濾過した。濾液を濃縮して重合体を得た。

（ヒドロシリル化活性の評価）

脱ハロゲン化工程及び不溶成分の分離除去工程の処理を行って得られた重合体に対して比較例 5 と同様にしてヒドロシリル化活性の評価を行った。

- 10    脱ハロゲン化工程の処理を行って得られた重合体においては、ゲル化時間が 30 秒になるときの白金触媒量は白金換算でアルケニル基に対して  $9 \times 10^{-4}$  当量であった。

さらに不溶成分の分離除去工程の処理を行って得られた重合体においては、ゲル化時間が 30 秒になるときの白金触媒量は白金換算でアルケニル基に対して 1

- 15     $\times 10^{-4}$  当量であった。

結果を表 1 に示す。

（実施例 22）

（脱ハロゲン化工程）

- 20    製造例 5 で得られた重合体 [5] を 235℃ で 3 時間攪拌しながら加熱脱揮（減圧度 10 torr 以下）した。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 100 mg 以下であった。

（不溶成分の分離除去工程）

- 25    上記工程で得られた重合体 100 部をトルエン 400 部で希釈した。溶液をセライト層に通して不溶成分を濾過した。濾液を濃縮して重合体を得た。

（ヒドロシリル化活性の評価）

脱ハロゲン化工程及び不溶成分の分離除去工程の処理を行って得られた重合体に対して比較例 5 と同様にしてヒドロシリル化活性の評価を行った。

脱ハロゲン化工程の処理を行って得られた重合体においては、ゲル化時間が 3

0秒になるときの白金触媒量は白金換算でアルケニル基に対して  $2 \times 10^{-4}$  当量であった。

さらに不溶成分の分離除去工程の処理を行って得られた重合体においては、ゲル化時間が30秒になるときの白金触媒量は白金換算でアルケニル基に対して  $1 \times 10^{-4}$  当量であった。結果を表1に示す。

表 1

|       | 脱ハロゲン化工程 |        |           | 不溶成分の<br>分離除去工程 | 白金量<br>(当量) |
|-------|----------|--------|-----------|-----------------|-------------|
|       | 温度(°C)   | 時間(hr) | 減圧度(Torr) |                 |             |
| 比較例5  | 未処理      |        |           | 未処理             | 5.0E-03     |
| 比較例6  | 未処理      |        |           | セライト濾過          | 3.0E-03     |
| 実施例20 | 180      | 12     | 10以下      | セライト濾過          | 2.0E-04     |
|       |          |        |           | 未処理             | 9.0E-04     |
| 実施例21 | 200      | 3      | 10以下      | セライト濾過          | 1.0E-04     |
|       |          |        |           | 未処理             | 9.0E-04     |
| 実施例22 | 235      | 3      | 10以下      | セライト濾過          | 1.0E-04     |
|       |          |        |           | 未処理             | 2.0E-04     |

表1中の白金量は、ゲル化時間が30秒になるときの白金換算でのアルケニル基に対しての白金触媒量であり、例えば表中の『5.0E-03』は『 $5.0 \times 10^{-3}$  当量』を意味する。

(実施例23)

(ヒドロシリル化：メトキシシリル基を有する重合体の合成)

実施例20の後処理（工程1及び工程2の処理）を行って得られた重合体、ジメトキシメチルシラン（アルケニル基に対して3モル当量）、オルトギ酸メチル（アルケニル基に対して1モル当量）、白金触媒（白金として重合体1kgに対して10mg）を混合し、窒素雰囲気下、80℃で0.5時間加熱攪拌した。アルケニル基が反応により消失したことを $^1\text{H-NMR}$ で確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は2860

0、分子量分布は1.45であった。重合体1分子当たり導入されたシリル基の数は1.9個であった。

(製造例6)

- 5 製造例1と同様の操作（アクリル酸n-ブチルの重合、1,7-オクタジエンとの反応）を行い、反応混合物を得た。反応混合物を加熱脱揮した。重合体100部に対して100部のメチルシクロヘキサンの希釈し、重合体100部に対して吸着剤1部（キョーワード500SH 0.5部／キョーワード700SL 0.5部：共に協和化学（株）製）、ろ過助剤1部を加え、酸素・窒素混合ガス
- 10 雰囲気下、100℃で加熱攪拌した。不溶分を除去し、溶液を100℃で濃縮し、重合体〔6〕を得た。重合体〔6〕の数平均分子量は26000、分子量分布は1.28であった。

(実施例24)

- 15 製造例6で得られた重合体〔6〕を180℃で減圧下、12時間加熱し、脱ハロゲン化処理を行ったところ、分子量の増大が観測され、分子量分布が広がった（分子量分布1.44）。得られた重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し950mgであった。

20 (実施例25)

- 製造例6で得られた重合体〔6〕を、炭素ラジカル捕捉剤として重合体100部に対してスミライザーGS（住友化学（株）製）0.1部存在下で180℃で減圧下、12時間加熱し、脱ハロゲン化処理を行ったところ、数平均分子量26100、分子量分布1.32の重合体を得られた。炭素ラジカル捕捉剤なし（実
- 25 施例24）では脱ハロゲン化処理時に分子量が増大し、分子量分布が広がったが、ラジカル捕捉剤存在下で脱ハロゲン化処理を行うと分子量の増大を抑制することができた。得られた重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し190mgであった。

## (製造例 7)

製造例 3 と同様の操作（アクリル酸エステルとの重合、1, 7-オクタジエンとの反応）を行い、反応混合物を得た。反応混合物を加熱脱揮した。重合体 100 部に対して 100 部のメチルシクロヘキサンで希釈し、重合体 100 部に対して  
5 吸着剤 1 部（キョーワード 500SH 0.5 部／キョーワード 700SL 0.5 部：共に協和化学（株）製）、ろ過助剤 1 部を加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下、100℃で加熱攪拌した。不溶分を除去し、溶液を 100℃で濃縮し、重合体 [7] を得た。重合体 [7] の数平均分子量は 17400、分子量分布は 1.13 であった。

10

## (実施例 26)

製造例 7 で得られた重合体 [7] を、重合体 100 部に対して吸着剤 2 部（キョーワード 500SH 1 部／キョーワード 700SL 1 部：共に協和化学（株）製）存在下で 180℃で減圧下、12 時間加熱し、脱ハロゲン化処理を行っ  
15 たところ、分子量の増大が観測され、分子量分布が広がった（数平均分子量 19000、分子量分布 1.36）。得られた重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 410 mg であった。

## (実施例 27)

製造例 7 で得られた重合体 [7] を、炭素ラジカル捕捉剤として重合体 100 部に対してスミライザー GS（住友化学（株）製）0.1 部添加し、重合体 100 部に対して吸着剤 2 部（キョーワード 500SH 1 部／キョーワード 700SL 1 部：共に協和化学（株）製）存在下で 180℃で減圧下、12 時間加熱し、脱ハロゲン化処理を行なったところ、数平均分子量 17600、分子量分布 1.  
20 14 の重合体を得られた。炭素ラジカル捕捉剤なし（実施例 26）では脱ハロゲン化処理時に分子量が増大し、分子量分布が広がったが、ラジカル捕捉剤存在下で脱ハロゲン化処理を行うと分子量の増大を抑制することができた。得られた重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 360 mg であった。



### 産業上の利用可能性

本発明によれば、原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体のハロゲン含量を、簡便な操作で経済的に低減することができる。

- 5 これにより、重合体自身、あるいは、該重合体を含有する硬化性組成物の貯蔵安定性を改善したり、反応装置や該重合体と接触する各種材料の腐食を防止することができる。特に、架橋性シリル基を有する重合体の貯蔵安定性が大きく改善できる。

10

15

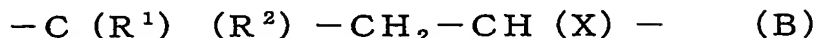
20

25

## 請求の範囲

1. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体を140℃以上250℃以下の温度で加熱することで脱ハロゲン化を行うことを特徴とする、1kg中のハロゲン原子の量が1,000mg以下であるビニル系重合体を製造する方法。
2. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体において分子内環化反応を進行させることで脱ハロゲン化を行うことを特徴とする請求の範囲第1項記載の製造方法。
3. 分子内環化反応によりラクトン環を形成させることを特徴とする請求の範囲第2項記載の製造方法。
4. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体から有機ハロゲン化物を脱離させることで脱ハロゲン化を行うことを特徴とする請求の範囲第1から3項いずれかに記載の製造方法。
5. 加熱を、無機系吸着剤の存在下で行うことを特徴とする請求の範囲第1から4項いずれかに記載の製造方法。
6. 加熱を、減圧下で行うことを特徴とする請求の範囲第1から5項いずれかに記載の製造方法。
7. 加熱を、酸素ラジカル捕捉剤及び／又は炭素ラジカル捕捉剤の存在下で行うことを特徴とする請求の範囲第1から6項いずれかに記載の製造方法。
8. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式(B)で表される基を有するものである請求の範

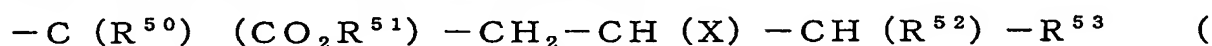
図第 1 から 7 項いずれかに記載の製造方法。



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。X は塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

5

9. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式 (D) で表される基を有するものである請求の範囲第 1 から 8 項いずれかに記載の製造方法。



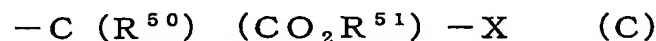
10

(式中、X は塩素、臭素又はヨウ素を示す。 $R^{50}$  は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の有機基を示す。 $R^{51}$  は水素原子、炭素数 1 ～ 20 の有機基又はアルカリ金属原子を示す。 $R^{52}$  は水素原子、水酸基又は有機基を示す。 $R^{53}$  は水素原子、水酸基又は有機基を示す。)

15

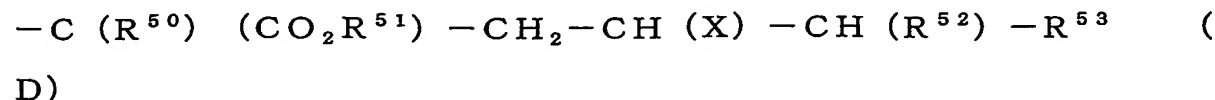
10. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体と一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体の混合物であり、当該混合物中の [一般式 (C) で表される基のモル数] / [一般式 (D) で表される基のモル数] が、0.01 以上 0.2 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 から 9 項いずれかに記載の製造方法。

20



(式中、X は塩素、臭素又はヨウ素を示す。 $R^{50}$  は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の有機基を示す。 $R^{51}$  は水素原子、炭素数 1 ～ 20 の有機基又はアルカリ金属原子を示す。)

25



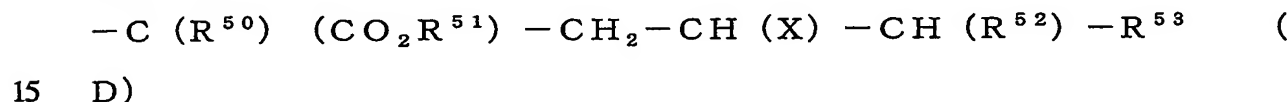
(式中、X は塩素、臭素又はヨウ素を示す。 $R^{50}$  は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の有機基を示す。 $R^{51}$  は水素原子、炭素数 1 ～ 20 の有機基又はアルカリ金

属原子を示す。R<sup>52</sup>は水素原子、水酸基又は有機基を示す。R<sup>53</sup>は水素原子、水酸基又は有機基を示す。)

1 1. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体と一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体の混合物であり、当該混合物 1 kg 中の一般式 (C) で表される基の含有量が 0.1 mmol 以上 10 mmol 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 から 10 項いずれかに記載の製造方法。



(式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。R<sup>50</sup>は水素原子又は炭素数 1～10 の有機基を示す。R<sup>51</sup>は水素原子、炭素数 1～20 の有機基又はアルカリ金属原子を示す。)



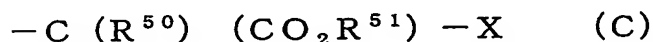
(式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。R<sup>50</sup>は水素原子又は炭素数 1～10 の有機基を示す。R<sup>51</sup>は水素原子、炭素数 1～20 の有機基又はアルカリ金属原子を示す。R<sup>52</sup>は水素原子、水酸基又は有機基を示す。R<sup>53</sup>は水素原子、水酸基又は有機基を示す。)

20

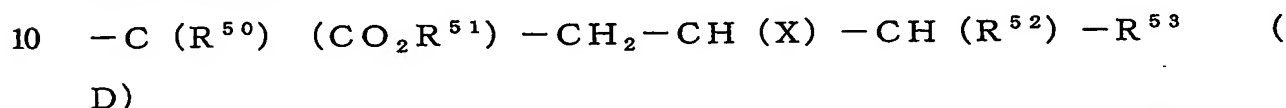
1 2. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体は、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造される末端にハロゲンを有するビニル系重合体と、分子内に 1 つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより、ビニル系重合体の末端の構造をγ-ハロカルボン酸構造、γ-ハロカルボン酸塩構造又はγ-ハロエステル構造に変換したものであることを特徴とする請求の範囲第 1 から 11 項いずれかに記載の製造方法。

1 3. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲ

ン含有ビニル系重合体は、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造される末端に一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体と、分子内に 1 つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより、ビニル系重合体の末端の構造を一般式 (D) で表される基に変換したものであることを特徴とする請求の範囲第 1 から 12 項いずれかに記載の製造方法。



(式中、X は塩素、臭素又はヨウ素を示す。R<sup>50</sup> は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の有機基を示す。R<sup>51</sup> は水素原子、炭素数 1 ～ 20 の有機基又はアルカリ金属原子を示す。)



(式中、X は塩素、臭素又はヨウ素を示す。R<sup>50</sup> は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の有機基を示す。R<sup>51</sup> は水素原子、炭素数 1 ～ 20 の有機基又はアルカリ金属原子を示す。R<sup>52</sup> は水素原子、水酸基又は有機基を示す。R<sup>53</sup> は水素原子、水酸基又は有機基を示す。)

14. 分子内に 1 つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物が非共役ジエンであることを特徴とする請求の範囲第 12 又は 13 項記載の製造方法。

20 15. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が (メタ) アクリル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 から 14 項いずれかに記載の製造方法。

25 16. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、分子内に 1 個以上のエチレン性不飽和基又は 1 個以上の水酸基を有するものであることを特徴とする請求の範囲第 1 から 15 項いずれかに記載の製造方法。

17. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲ

ン含有ビニル系重合体の数平均分子量が1,000以上100,000以下であることを特徴とする請求の範囲第1から16項いずれかに記載の製造方法。

18. ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が1.05以上1.50以下であることを特徴とする請求の範囲第1から17項いずれかに記載の製造方法。

19. 脱ハロゲン化工程を行って得られたビニル系重合体に含まれる不溶成分を分離除去する工程をさらに含む請求の範囲第1から18項いずれかに記載の製造方法。

20. 不溶成分の分離除去を、濾過法及び／又は沈降法による固液分離法によって行うことを特徴とする請求の範囲第19記載の製造方法。

15

21. 不溶成分の分離除去を、濾過助剤を使用する濾過法による固液分離法によって行うことを特徴とする請求の範囲第19又は20項記載の製造方法。

22. 請求の範囲第1から21項いずれかに記載の製造方法により得られるビニル系重合体。

20

23. 数平均分子量が1,000以上100,000以下であることを特徴とする請求の範囲第22項記載のビニル系重合体。

24. 分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が1.05以上1.50以下であることを特徴とする請求の範囲第22又は23項記載のビニル系重合体。

25

25. 分子内にエチレン性不飽和基を有することを特徴とする請求の範囲第22から24項いずれかに記載のビニル系重合体。

26. 請求の範囲第22から25項いずれかに記載のビニル系重合体を含有するヒドロシリル化反応性硬化性組成物。

5 27. 請求の範囲第25項記載のビニル系重合体のエチレン性不飽和基にヒドロシリル基含有化合物を反応させることにより得られる、分子内にシリル基を有するビニル系重合体。

28. 数平均分子量が1,000以上100,000以下であることを特徴とする請求の範囲第27項に記載の分子内にシリル基を有するビニル系重合体。

29. 分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が1.05以上1.50以下であることを特徴とする請求の範囲第27又は28記載の分子内にシリル基を有するビニル系重合体。

15

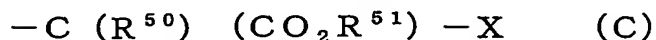
30. 貯蔵安定性が改善された請求の範囲第27から29項いずれかに記載の分子内にシリル基を有するビニル系重合体。

31. 請求の範囲第27から30項いずれかに記載の分子内にシリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物。

20

32. 原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体中の一般式（C）で表される基のハロゲンを、分析機器で検出可能な基を有するカルボン酸塩により置換した後、上記検出可能な基を分析機器で定量することを特徴とする、上記

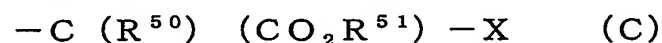
25 ビニル系重合体1分子あたりに存在する一般式（C）で表される基の個数の定量方法。



（式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。R<sup>50</sup>は水素原子又は炭素数1～10の有機基を示す。R<sup>51</sup>は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金

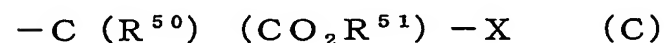
属原子を示す。)

33. 原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体中の一般式 (C) で表される基のハロゲンを、分析機器で検出可能な基を有するカルボン酸塩により置換した後、上記検出可能な基を分析機器で定量することを特徴とする、上記ビニル系重合体単位重量あたりに存在する一般式 (C) で表される基の量の定量方法。

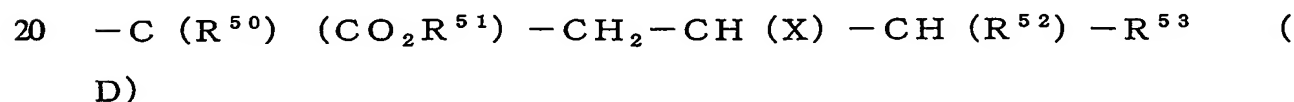


(式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。R<sup>50</sup>は水素原子又は炭素数1～10の有機基を示す。R<sup>51</sup>は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子を示す。)

34. 一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体と一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体の混合物中の一般式 (C) で表される基を定量することを特徴とする請求の範囲第32又は33記載の定量方法。



(式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。R<sup>50</sup>は水素原子又は炭素数1～10の有機基を示す。R<sup>51</sup>は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子を示す。)



(式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。R<sup>50</sup>は水素原子又は炭素数1～10の有機基を示す。R<sup>51</sup>は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子を示す。R<sup>52</sup>は水素原子、水酸基又は有機基を示す。R<sup>53</sup>は水素原子、水酸基又は有機基を示す。)

35. 2種以上の分析機器を併用することを特徴とする請求の範囲第32から34項いずれかに記載の定量方法。



36. 核磁気共鳴分光法（NMR法）とゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）を併用することを特徴とする請求の範囲第32から35項いずれかに記載の定量方法。

5

10

15

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/00450

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F8/26, 8/42, G01N24/00, 30/88, 30/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F8/26, 8/42, G01N24/00, 30/88, 30/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
|-----------|---|------------------------|
| X<br>A    | WO 00/50472 A1 (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.),<br>31 August, 2000 (31.08.00),<br>Claims<br>& JP 2000-239319 A<br>Claims<br>& JP 2001-131096 A<br>Claims<br>& JP 2001-106724 A<br>Claims<br>& EP 1081165 A1<br>Claims | 1, 4-8, 19-25<br>33-36 |
| X<br>A    | WO 99/54365 A1 (PPG Industries Ohio, Inc.),<br>28 October, 1999 (28.10.99),<br>Claims<br>& AU 9936438 A   | 22-32<br>1-21          |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 May, 2003 (01.05.03)

Date of mailing of the international search report  
20 May, 2003 (20.05.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/26, 8/42, G01N24/00, 30/88, 30/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/26, 8/42, G01N24/00, 30/88, 30/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X               | WO 00/50472 A1 (Nippon Petrochemicals Company, Limited) 2000. 08. 31, 特許請求の範囲   | 1, 4-8<br>19-25  |
| A               | & JP 2000-239319 A, 特許請求の範囲<br>& JP 2001-131096 A, 特許請求の範囲<br>& JP 2001-106724 A, 特許請求の範囲<br>& EP 1081165 A1, 特許請求の範囲 | 33-36            |
| X               | WO 99/54365 A1 (PPG Industries Ohio, Inc.)<br>1999. 10. 28, 特許請求の範囲   | 22-32            |
| A               | & AU 9936438 A  | 1-21             |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.05.03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825